

V.
DZIAŁ
ANALITYCZNY

Prof. dr B. Wilkoszewski

T R E Ś Ć

	Str.
Analiza jakościowa	303
Wykaz odczynników organicznych	325
Oznaczanie kwasowości i zasadowości roztworów	333
Tabela wskaźników	338
Analiza objętościowa	340
Tabela stałych dysocjacji	350
Przyrządzanie roztworów normalnych	351
Elektrometryczne metody miareczkowania	359
Mnożniki analityczne	368
Badanie na drodze suchej (inż. J. Gruszczyński) ,	369
Przemywanie szkła laboratoryjnego (Marian Rygiełski)	373

I. ANALIZA JAKOŚCIOWA.

Rozdzielanie kationów na grupy.

Do badanego zimnego roztworu dodawać rozcieńczonego, ok. 8—10%-wego zimnego roztworu HCl dotąd, dopóki powstaje osad; po opadnięciu osadu przesączyć.

Biały osad wskazuje na obecność kationów grupy I-szej, które się straciły pod postacią chlorków: Hg_2Cl_2 , $AgCl$ i $PbCl_2$.

Badanie kationów tej grupy przeprowadza się według Tab. 1. Grupa I

Jeżeli osadu nie było, to kationy grupy I są nieobecne

Przesącz może zawierać kationy grup: II, III, IV i V-tej. Przesącz ten ogrzewać w kolbce Erlenmeyera aż do wrzenia po uprzednim dodaniu doń na każde 10 cm³ roztworu po 1 cm³ stężonego roztworu HCl; następnie wysycić roztwór siarkowodorem na gorąco i odsączyć

Osad czarny lub w innych kolorach stwierdza obecność kationów grupy II, które się osadziły pod postacią siarcz-ków: HgS , PbS , Bi_2S_3 , CuS , CdS oraz SnS , SnS_2 , As_2S_3 i Sb_2S_3

Osad ten należy badać według Tab. 2. Grupa II, oraz według Tab. 2A. Grupa IIA i Tab. 2B. Grupa IIB.

Przesącz może zawierać kationy grup: III., IV. i V-tej. Należy ogrzewać go do wrzenia i dotąd aż H_2S zostanie zeń całkowicie usunięty, c. czym przekonać się można, gdy wydzielające się pary nie spowodują czernienia papierka nasyczonego roztworem octanu ołowiu.

Teraz dodać do tego przesącza 3—4 cm³ stęż. HNO_3 , odparować do sucha; ponownie zwilżyć niewielką ilością stęż. HNO_3 i podgrzewać. W ten sposób zostaną usunięte kwasy organiczne (np. szczawiowy, winny lub cytrynowy, o ile były w badanym roztworze), a sole żelazawe zostaną utlenione na sole żelazowe.

Jeżeli badany roztwór zawiera borany lub fluorki, to pozostałość należy kilkakrotnie jeszcze potraktować stęż. HCl i odparować do sucha. Ulotni się wtedy HF i z parą usunięty zostanie H_3BO_3 . Pozostałość rozpuścić w 15 cm³ rozc. HCl i przesączyć, gdyż ewentualnie pozostały osad, nierozpuszczalny w HCl, stanowić może krzemionka, powstała z krzemianów.

Wziąć część roztworu o obj. 1 cm³ i zbadać, czy są obecne fosforany. W tym celu zaprawić tę próbkę roztworu 10-ma kroplami (co odpowiada 0,5 cm³) stęż. HNO_3 , dodać ok. 3—5 cm³ molibdenianu amonu (*) i podgrzać do temp. nie wyżej 50°C; wytrącający się żółty osad wskazuje na obecność fosforanów.

Jeżeli fosforany są obecne, dalszy ciąg badań przeprowadzić wg. Tab. 3 str. 309.

Jeżeli fosforany są nieobecne, to należy dodać do całości badanego roztworu, zakwaszonego kwasem solnym, 1—2 g stałego NH_4Cl i podgrzewać aż do wrzenia, dolewając jednocześnie amoniaku aż do reakcji słabo alkalicznej, tj. dotąd aż będzie się odczuwało stale wydzielający się z roztworu zapach amoniaku.

Jeżeli powstał osad, przesączyć bez zwłoki, aby uniknąć utleniania się większych ilości manganu i w konsekwencji strącania się wodorotlenku manganowego wzgl. kwasu manganawego pod postacią brunatnego osadu.

*) W celu przygotowania roztworu molibdenianu amonu, $(NH_4)_2 MoO_4$, rozpuścić na zimno 9 g chem. czystego $(NH_4)_6 Mo_7 O_{24} \cdot 4H_2O$ w 10 cm³ 10%-go NH_4OH , dodać 24 g NH_4NO_3 i dopełnić wodą do 100 cm³

Osad
zawierać może kationy grupy żelaza i glinu, a mianowicie:
 $\text{Fe}(\text{OH})_3$
 $\text{Cr}(\text{OH})_3$
 $\text{Al}(\text{OH})_3$
 i niewielkie ilości manganu pod postacią $\text{Mn}(\text{OH})_3$ wzgl. H_2MnO_3 lub mieszaniny obu tych związków.
 Dalszy bieg analizy tego osadu należy wykonać według Tab. 3 A Grupa III A.

Przesącz można potraktować w dwojaki sposób:

- 1) albo dodać nieco więcej amoniaku, podgrzać i wysycić siarkowodorem w ciągu 1—2 minut, aż do całkowitego strącenia siarczków z obecnych ewentualnie w roztworze soli kobaltu, niklu, manganu i cynku;
- 2) albo dodawać do gorącego roztworu po kropli bezbarwnego $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (*), tj. siarczku amonu, wolnego od wielosiarczku amonu, aż do całkowitego strącenia wyżej wymienionych kationów pod postacią siarczków. Przesączyć.

Osad
zawierać może
 CoS , NiS , MnS
 i ZnS .

Dalszy bieg analizy tego osadu należy wykonać według Tab. 3 B Grupa III B

Przesącz odparować do objętości 10 cm^3 w parownicze, dodać następnie kilka cm^3 roztworu NH_4Cl , zadać amoniakiem, aby roztwór miał odczyn alkaliczny, i wreszcie potraktować ten roztwór 15-ma cm^3 roztworu $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Podgrzać, nie doprowadzając jednak roztworu do wrzenia, i przesączyć.

Osad
zawierać może kationy IV grupy strącone pod postacią węglanów:
 BaCO_3 , SrCO_3
 i CaCO_3 .

Osad ten należy badać w dalszym ciągu według Tab. 4 Grupa IV.

Przesącz
może zawierać kationy grupy V-tej: Mg^{++} , Na^+ i K^+ obok znacznej ilości soli amonowych, wprowadzonych w toku analizy do badanego roztworu.

Badanie na kationy tej grupy przeprowadzić według Tab. 5 Grupa V.

(*) Siarczek amonu $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ S. 20 cm^3 stęż. NH_4OH wysycić na zimno siarkowodorem; dodać następnie jeszcze 20 cm^3 stęż. NH_4OH i dopełnić wodą do objętości 100 cm^3 .

Tab. 1 — Grupa I.

Osad biały może zawierać PbCl_2 , AgCl i Hg_2Cl_2 . Przemyć osad na sączku rozcieńczonym roztworem HCl , następnie przemyć trzykrotnie niewielkimi ilościami zimnej wody. Splukać osad z sączka do małej zlewki 15–20 — ma cm^3 wody i ogrzać mieszaninę w zlewce aż do wrzenia. Przesączać na gorąco.

Pozostałość na sączku może zawierać AgCl i Hg_2Cl_2 . Przemyć ten osad gorącą wodą na sączku kilkakrotnie, aż przesączająca się woda nie da osadu z roztworem K_2CrO_4 ; w ten sposób należy się upewnić, że z tej pozostałości na sączku PbCl_2 został całkowicie wylugowany.

Po całkowitym usunięciu PbCl_2 z osadu potraktować osad na sączku 20-ma cm^3 ciepłego roztworu amoniaku o stężeniu 1:1 i przesącz zebrać do dalszego badania.

Pozostałość na sączku pod postacią czarnego osadu świadczy o wydzieleniu się rtęci metalicznej i chlorku amido-rtęciowego HgNH_2Cl .

Można jeszcze raz stwierdzić w osadzie obecność Hg , rozpuszczając osad w wodzie królewskiej.

Wyparować do sucha i pozostałość rozpuścić w 3–4 cm^3 wody i dodać do tego roztworu SnCl_2 .

Powstawanie białego osadu Hg_2Cl_2 , który przy większej ilości SnCl_2 zmienia się na osad szary, potwierdza obecność rtęci.

Przesącz może zawierać $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]$

Jeżeli przesącz nie jest zupełnie przezroczysty, to należy go jeszcze raz przepuścić przez sączek.

O ile, po zakwaszeniu HNO_3 tego zupełnie przezroczystego roztworu, wydziela się biały serowaty osad (AgCl), ciemniejący na świetle słonecznym, to stwierdzona jest obecność Ag .

Przesącz może zawierać PbCl_2 .

Po ochłodzeniu roztworu można zauważyć wydzielające się białe kryształy PbCl_2 , o ile roztwór nie jest zbyt rozcieńczony.

Podzielić roztwór na 3 części:

1) Do jednej części dodać roztworu K_2CrO_4 . Powstawanie żółtego osadu świadczy o obecności ołowiu, strącającego się pod postacią PbCrO_4 i nierozpuszczalnego w kwasie octowym.

2) Do drugiej części dodać roztworu KJ . Otrzymany żółty osad PbJ_2 rozpuszcza się we wrzącej wodzie, dając roztwór bezbarwny z którego po ochłodzeniu wykrystalizuje PbJ_2 pod postacią złoto-żółtych blaszek.

3) Do trzeciej części dodać rozcieńczony H_2SO_4 . Wówczas strąci się biały osad PbSO_4 , który jest rozpuszczalny w roztworze octanu amonu.

Pozytywny wynik powyższych reakcji świadczy o obecności ołowiu.

Tab. 2. — Grupa II.

Osad otrzymany po wysyceniu lekko zakwaszonego kwasem solnym roztworu może zawierać siarczki kationów grupy miedzi: HgS , PbS , CuS , CdS i Bi_2S_3 oraz siarczki kationów grupy cyny: As_2S_3 , Sb_2S_3 , SnS i SnS_2 . Spłukać osad do zlewki za pomocą niewielkiej ilości wody z tryskawki, dodać 10 cm^3 żółtego roztworu wielosiarczku amonu $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$, ogrzewać w ciągu 2—3 minut do temp. $50^\circ\text{—}60^\circ\text{C}$ i odsączyć. Przemycić osad na sączku ciepłą wodą.

Pozostałość na sączku może zawierać: HgS , PbS , Bi_2S_3 , CuS i CdS .

Badanie tego osadu należy przeprowadzić według Tab. 2A. — Grupa IIA.

Przesącz może zawierać rozpuszczalne w wodzie sulfosole kationów grupy cyny, a mianowicie:

$(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$, $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$ i $(\text{NH}_4)_3\text{SnS}_3$.

Dalszy bieg analizy tej podgrupy należy wykonać według Tab. 2B. — Grupa IIB.

Tab. 2A. — Grupa IIA (miedzi).

Pozostałość na sączku (Tab. 2) przenieść teraz do zlewki, zadać ją około 10 — 15-ma cm^3 rozcieńzonego kwasu azotowego o stężeniu: 1 obj. stęż. HNO_3 na 2 obj. wody, — zagotować i w temperaturze wrzenia utrzymywać w ciągu kilku minut, przesączyć i przemyć osad gorącą wodą na sączku.

Osad czarny, nierozpuszczalny w HNO_3 , może być tylko HgS .

Rozpuścić go w kilku cm^3 wody królewskiej w parownicze, odparować prawie do sucha, a następnie zadać niewielką ilość wody i przesączyć.

Przesącz może zawierać: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ i $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$. Do małej próbki tego roztworu należy dodać trochę rozcieńcz. H_2SO_4 i alkoholu.

Jeżeli powstaje osad biały, co dowodzi obecności ołowiu, to należy do całości roztworu wlać ok. 5 cm^3 rozc. H_2SO_4 (1 obj. stęż. H_2SO_4 na 2 obj. wody), odparować pod dygestorium aż do wydzielania się dymów SO_3 ; ochłodzić; ostrożnie (pod dygestorium i w okularach ochronnych) wlewać ten roztwór do 10 cm^3 zimnej wody, przemyć zlewkę zimną wodą i odsączyć.

Osad biały może być tylko PbSO_4 . Wylugować.

Przesącz zadać nadmiarem amoniaku i odsączyć.

Do przesączu dodać kilka cm^3 roztworu SnCl_2 (**). Powstający biały osad Hg_2Cl_2 lub zmieszany z szarym osadem rtęci dowodzi obecności kationów rtęci w pierwotnym roztworze.

wać go na sączku kilkakrotnie 5—15 cm^3 gorącego 20% wodnego roztworu octanu amonu.

Przesącz zakwaszyć kwasem octowym i dodać roztworu K_2CrO_4 .

Żółty osad PbCrO_4 świadczy o obecności ołowiu.

Osad biały potraktować na sączku świeżo przyrządzonym na zimno cyninem sodu Na_2SnO_2 (*).

Powstający czarny osad świadczy o obecności Bi.

Przesącz, o ile jest bezbarwny, nie zawiera w sobie kationów miedzi. Wówczas należy wprost badać, czy jest kadm.

Jeżeli przesącz jest zabarwiony na kolor niebieski, wówczas do części roztworu dodaje się roztworu $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (***) i kwasu octowego.

Czerwono-brunatny osad $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ świadczy o obecności miedzi.

Wówczas do drugiej części roztworu dodać 1%-go roztworu KCN aż do odbarwienia, a następnie roztwór nasycić siarkowodorem. Powstający żółty osad CdS stwierdza obecność kadmu.

***) Przygotowanie cyninu sodu:**

Do roztworu SnCl_2 dolewać na zimno kroplami roztworu NaOH i mieszać; w razie podnoszenia się temperatury mieszaniny należy ją chłodzić. Dodawać NaOH dotąd, aż rozpuści się powstający pierwotnie osad.

****) $\text{SnCl}_2 \cdot 11,5 \text{ g } \text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ rozpuścić w 17 cm^3 stęż. HCl i dopełnić do 100 cm^3 .**

*****) $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 10,5 \text{ g } \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ rozpuścić w wodzie i dopełnić do 100 cm^3 .**

Tab. 2B — Grupa II B (cyny).

Przesącz (Tab. 2), po oddzieleniu siarczków grupy miedzi, może zawierać: $(\text{NH}_4)_2\text{SnS}_3$, $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$ i $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$. Rozcieńczyć ten roztwór wodą, a następnie dodać rozcieńcz. HCl w lekkim nadmiarze, tak aby roztwór zabarwiał papierek lakmusowy na czerwono. Przesączyć i przesącz wyrzucić.

Osad może zawierać: As_2S_5 , Sb_2S_5 , Sb_2S_3 , SnS_2 i S . Osad ten należy potraktować 10-ma cm^3 stężonego HCl i łagodnie podgrzewać, mieszając, w ciągu ok. 5 minut, po czym rozcieńczyć małą ilością wody i przesączyć.

Osad może zawierać As_2S_5 i S .

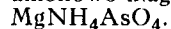
Obecność arsenu wykryć można dwiema metodami:

1) Część osadu ogrzewać łagodnie przez 2—3 minuty ze stężonym roztworem $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, przesączyć i przezroczysty przesącz zakwasić rozcieńczonym HCl .

Strącający się żółty osad As_2S_3 stwierdza obecność arsenu.

2) Drugą część osadu zadać stężonym HNO_3 , w którym siarczki arsenu się rozpuszczają i tworzy się kwas arsenowy, H_3AsO_4 . Podgrzać i odparować w celu usunięcia nadmiaru kwasu azotowego. Następnie zadać roztwór dużym nadmiarem tj. około 6-ma cm^3 10%-go NH_4OH i przesączyć.

Do klarownego przesącza wlać ok. 5—10 cm^3 amoniakalnego roztworu azotanu magnezu(*) i skłócić. Po chwili zaczną tworzyć się bezbarwny krystaliczny osad arsenianu amonowo-magnezowego



Obecność arsenu sprawdzić jeszcze można:

a) przez dolanie do części roztworu z osadem roztworu AgNO_3 ; powstawanie brunatno-czekoladowego osadu Ag_3AsO_4 dowodzi obecności arsenu;

b) rozpuszczając osad $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$ w rozcieńcz. HCl a następnie, przepuszczając strumień H_2S , można stwierdzić obecność arsenu na podstawie osadzającego się żółtego As_2S_3 .

Przesącz może zawierać: SbCl_3 lub $\text{H}[\text{SbCl}_4]$ i SnCl_4 lub $\text{H}_2[\text{SnCl}_6]$.

Przesącz ten podzielić na dwie części:

1) Do jednej części roztworu dodać kilka kawałków drutu żelaznego o oczyszczonej dokładnie metalicznej powierzchni i gotować całość w ciągu 5 minut, w celu zredukowania SnCl_4 na SnCl_2 .

Przesączyć; po czym przesącz potraktować roztworem HgCl_2 . Tworzenie się białego osadu Hg_2Cl_2 lub szarego osadu rtęci metalicznej świadczy o obecności cyny.

2) Jeżeli cyna jest nieobecna w roztworze, to można wprost rozcieńczyć drugą część roztworu wodą do obj. ok. 50 cm^3 i wysycić siarkowodem. Powstający wówczas osad Sb_2S_3 koloru pomarańczowego dowodzi obecności antymonu.

3) W razie stwierdzonej obecności cyny należy do drugiej części roztworu dolać amoniaku aż do reakcji słabo alkalicznej, a następnie dodać 4—5 gramów kwasu szczawiowego, w którego obecności tworzy się jon złożony $[\text{Sn}(\text{C}_2\text{O}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ przez zagotowanie roztworu.

Przepuścić na gorąco strumień H_2S . W tych warunkach nie osadzi się siarczek cyny, natomiast powstanie pomarańczowego koloru osadu Sb_2S_3 świadczący o obecności antymonu.

*) Przygotowanie roztworu azotanu magnezu:

Rozpuścić w wodzie destylowanej 13 g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i 24 g NH_4NO_3 ; dodać do tego 4 cm^3 10%-go NH_4OH i dopełnić do 100 cm^3 objętości.

Tab. 3 — Grupa III. w razie obecności fosforanów.

Jeżeli obecność fosforanów została stwierdzona w toku badań przeprowadzonych według opisanego na str. 303 ogólnego biegu analizy na kationy, to do pozostającego po oddzieleniu grupy II-giej przesączu dodać taką samą objętość roztworu NH_4Cl , względnie wsypać do badanego roztworu 1—2 g stałego NH_4Cl ; zagotować, dodać w niewielkim nadmiarze roztworu NH_4OH , aby roztwór miał odczyn zasadowy i następnie przesączyć.

Osad może zawierać wodorotlenki żelaza, glinu i chromu oraz fosforany kationów grup: III A, III B i IV-tej oraz ewentualnie fosforan magnezu. — Rozpuścić osad w jak najmniejszej ilości podgrzanego rozc. HCl . W 1 cm^3 roztworu zbadać czy są w nim obecne kationy żelaza, dodając do tej próbki roztworu $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Błękitne zabarwienie lub osad ciemnobłękitny świadczą o obecności żelaza.

Po przeprowadzeniu tego badania i stwierdzeniu obecności lub nieobecności żelaza do całości roztworu dodawać powoli roztworu NH_4OH aż do słabej reakcji alkalicznej, co spowoduje utworzenie się niewielkiej ilości osadu. Następnie zakwasić roztwór 2—3 cm^3 50%-go kwasu octowego i dodać 3—4 cm^3 stężonego roztworu octanu amonu, po czym zagotować.

Jeżeli zacznie powstawać osad, to jeszcze dodawać roztworu octanu amonu, aż do całkowitego strącenia się zasadowych octanów. Zagotować całość i przesączać na gorąco, po czym przemyć osad rozcieńczonym roztworem octanu amonu.

Osad może zawierać tylko kationy grupy III A i należy dalej badać go według Tab. 3A Grupa III A

Przesącz należy potraktować „obojętnym“ (*) roztworem FeCl_3 lub $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ po kropli, mieszając dokładnie i dodając odczynnik do tąd, aż całość zabarwi się na kolor czerwony; wówczas utworzy się osad fosforanu żelazowego, a mały nadmiar soli żelazowej utworzy z octanem amonu zasadowy octan żelazowy koloru czerwonego. Teraz należy dolać 150 cm^3 wody, zagrzzać do wrzenia i utrzymywać we wrzeniu w ciągu 2—3 minut; następnie przesączyć na gorąco. — Jeżeli przesącz staje się czerwony po dodaniu doń octanu amonu, to dowodzi, że poprzednio dodana ilość FeCl_3 lub $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ była wystarczająca do całkowitego strącenia fosforanów.

Przesącz należy zbadać, czy nie zawiera jeszcze fosforanów, dodając do małej ilości roztworu molibdenianu amonu, jak to wskazane było w ogólnym biegu analizy na str. 303. Jeżeli fosforany są jeszcze obecne, jest to dowodem, że w tym przesączu mogą być tylko kationy V-tej grupy K^+ i Na^+ . Jeżeli zaś fosforany są nie-

(*) patrz na str. 310.

Tab. 3. — Grupa III (w razie obecności fosforanów) (dok.)

Osad zawierać może FePO_4 i nieco octanu żelazowego (Do wyrzucenia)	Przesącz zawierać może kationy grup: IIIB i IV-tej oraz Al^{+++} , Cr^{+++} i Mg^{++} . Należy go odparować do obj. 20–30 cm^3 , dodać 0,5 g NH_4Cl i roztworu NH_4OH do słabej reakcji alkalicznej. Jeżeli powstaje osad, przesączyć.		obecne, to przesącz może zawierać kationy grup IIIB, IV i V-tej i należy go badać wg. Tab. 3 B, 4 i 5-tej.
(*) „Obojętny” roztwór FeCl_3 przyrządza się przez rozpuszczenie tej soli w wodzie i odfiltrowanie powstającego przy tym osadu. Przed użyciem do powyższego roztworu, który zazwyczaj ma odczyn kwaśny, dodać trochę Na_2CO_3 lub amoniaku, aż zacznie tworzyć się osad. Przesączyć.	Osad może zawierać $\text{Al}(\text{OH})_3$ i $\text{Cr}(\text{OH})_3$, które należy zbadać według Tab. 3 A. Grupa III A.	Przesącz może zawierać kationy grup: IIIB, IV-tej i Mg^{++} , które należy badać według Tab. 3 B, 4-tej i 5-tej.	

Tab. 3A. — Grupa IIIA (żelaza i glinu).

Jeżeli fosforany są nieobecne. Po oddzieleniu kationów grupy II-giej i usunięciu ewentualnych kwasów: organicznych, borowego, fluorowodorowego i krzemowego (według ogólnego biegu analizy na str. 303) należy wsypać po 2 g NH_4Cl na każde 10 cm^3 badanego roztworu, ogrzewać aż do wrzenia, a następnie dolewać powoli rozcieńcz. roztworu amoniaku dotąd aż z roztworu wydzielają się zacznie wyraźny zapach amoniaku. Wówczas zagotować jeszcze roztwór przez 1–2 minuty, prędko przesączyć i przemyć osad gorącym 1%-wym wodnym roztworem NH_4Cl .

Osad może zawierać: $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ i niewielką ilość $\text{MnO}(\text{OH})_2$ (*). Przełożyć osad do parowniczeki, zmieszać go z 15-ma cm^3 wody i dodać mieszając ostrożnie, 1–1,5 g Na_2O_2 , albo też zamiast nadtlenu sodu można dodać 1,5 g NaOH , a następnie 5 cm^3 (3%-wej) wody utlenionej. Teraz należy całość mieszać i ogrzewać dotąd aż przestanie się wydzieląć tlen. Po zakończonej reakcji rozcieńczyć wodą i przesączyć.	Przesącz może zawierać dwuwartościowe jony: Co^{++} , Ni^{++} , Mn^{++} i Zn^{++} i grupy IV i V-tą. Roztwór ten należy badać według Tab. 3B.
Osad może zawierać brunatno-czerwony $\text{Fe}(\text{OH})_3$ i ewent. małe ilości $\text{MnO}(\text{OH})_2$.	

Przesącz może zawierać żółty chromian sodu Na_2CrO_4 i bezbarwny glinian sodu NaAlO_2 . Jeżeli przesącz jest bez-

Podzielić ten osad na dwie części i szukać: w jednej Fe. Rozpuścić osad w jak najmniejszej ilości 10% HCl i roztwór podzielić na dwie części:

1) do jednej dodać 2 cm³ roztworu $K_4[Fe(CN)_6]$; powstawanie niebieskiego zabarwienia, albo niebieskiego osadu świadczy o obecności jonów Fe⁺⁺⁺;

2) do drugiej części roztworu dodać kilka kropel roztworu KCNS; powstawanie czerwono-krwistego zabarwienia świadczy o obecności Fe⁺⁺⁺.

a w drugiej — Mn. Rozpuścić osad w 50%-wym HNO₃ i roztwór podzielić na dwie części: 1) do jednej dodać ok. 1 g minii Pb₃O₄ lub 0,4 g PbO₂; zagotować ostrożnie i utrzymać we wrzeniu 1–2 min. Rozcieńczyć i pozostawić aż osad opadnie. Fioletowe zabarwienie świadczy o obecności MnO₄[']. 2) do drugiej próbki dodać 0,2–0,3 g KJO₄ i zagotować w ciągu 1 min. Fioletowe zabarwienie świadczy o obecności MnO₄[']. Obie reakcje zachodzą tylko w nieobecności Cl['].

barwny, to już dowodzi nieobecności chromianu. Jeżeli zabarwiony, podzielić go na 2 części.

Do jednej części dodać 1 g NH₄Cl i gotować dotąd, aż pozostanie słaby zapach NH₃ i przesączyć. (Przesącz może być użyty do poszukiwania Cr). Biały żelatynowaty osad tworzy się w razie obecności glinu. Dla sprawdzenia rozpuścić osad w 5 cm³ rozc. HCl i podzielić na 2 części:

1) do 2,5 cm³ tego roztworu dodać kilka kropeli 0,3 n Co(NO₃)₂ i 2 cm³ NH₄OH; odsączyć, a osad razem z sączkiem spalić i wyprażyć w tygielku. W razie obecności Al otrzymuje się błękit Thénard'a.

2) do 2,5 cm³ roztworu dodać tyleż 25%-go roztworu octanu amonu i 2,5 cm³ wodnego 0,1%-go roztworu tzw. aluminonu(**), dobrze skłócić i pozostawić przez 5 minut w spokoju. Dodać amoniaku i (NH₄)₂CO₃. W razie obecności Al tworzy się „laka” o pięknym czerwonym kolorze.

(***) Dwufenylokarbazyd

Drugą część podzielić jeszcze na 2 części.

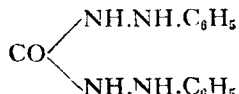
1) Zakwasić rozc. H₂SO₄ i do ochłodzonego starannie roztworu dodać 2 cm³ eteru i 1 cm³ wody utlenionej. Skłócić dokładnie, a wówczas eter zabarwi się na intensywny kolor niebieski od rozpuszczonego w nim kwasu nadchromowego.

2) Daleko czulszą od powyższej jest reakcja z dwufenylokarbazydem(***)

Do zakwaszonego, jak wyżej, roztworu dodaje się ok. 1 cm³ 1%-go alkoholowego roztworu dwufenylokarbazydu. W obecności CrO₄ — piękne czerwone zabarwienie a przy minimalnych śladach — zabarwienie fioletowe.

3) Przesącz po oddzieleniu glinu zakwasić kw. octowym i dodać octanu ołowiu.

Żółty osad PbCrO₄ stwierdza obecność CrO₄['].



*) Mn(OH)₂ pod wpływem powietrza utlenia się na nierozpuszczalny MnO(OH)₂, względnie MnO₂. H₂O.

Aby uniknąć w miarę możności tego osadzania się manganu, należy przesączyć szybko.

**) Wzór aluminonu p. str. 335 (7).

Tab. 3 B. — Grupa III B (cynku).

Po oddzieleniu grupy III A (patrz str. 310) pozostały przesącz podgrzać i dodawać do niego bezbarwnego roztworu $(\text{NH}_4)_2\text{S}^*$ w lekkim nadmiarze. Zagotować i przesączyć. Sprawdzić jeszcze, czy przesącz nie daje już więcej osadu z siarczkiem amonu. Jeżeli tworzy się osad to przesączyć przez ten sam sączek. Przemyć osad na sączku 1%-wym roztworem NH_4Cl , zawierającym trochę bezbarwnego $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

Osad może zawierać: CoS , NiS , MnS i ZnS . — Przenieść osad do małej zlewki i zalać zimnym rozcieńczonym, ok. 7%-wym roztworem HCl w ilości ok. 20 cm^3 ; rozmieszać dokładnie, pozostawić na 5 minut, a wreszcie przesączyć.

Przesącz może zawierać kationy grup IV-tej i V-tej.

Osad może zawierać CoS i NiS .

Można go zbadać w perle boraksowej. Jeśli perła zabarwi się na kolor ciemno-niebieski, świadczy to o obecności kobaltu.

Potraktować osad kilkoma cm^3 wody królewskiej i odparować do sucha; pozostałość rozpuścić w wodzie, dodać nadmiaru amoniaku i dwumetylogliksymu. Przesączyć.

Przesącz może zawierać MnCl_2 i ZnCl_2 i ewentualnie ślady CoCl_2 i NiCl_2 .

Zagotować ten przesącz do zupełnego usunięcia H_2S , o czym można się przekonać, gdy wydzielające się pary nie spowodują czernienia papierka nasyczonego $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. — Zobojętnić wówczas roztwór ługiem sodowym i dodać go w nadmiarze. Dodać kilka cm^3 wody bromowej i gotować w ciągu kilku minut, wreszcie przesączyć.

Roztwór ten należy badać według Tab. 4.

Osad różowy, pienisty świadczy o obecności niklu.

Przesącz odparować na łaźni wodnej, aby usunąć nadmiar amoniaku i stężyć go, po czym podzielić na dwie części.

1) Do jednej części dodać kw. octowego aż do reakcji kwaśnej, a następnie dolać gorącego świeżo przyrządzonego roztworu α -nitrozo — β -naftolu(**); w razie obecności kobaltu otrzymuje się czerwono-purpurowy osad.

Osad zawiera MnO_2 oraz ślady $\text{Co}(\text{OH})_3$ i $\text{Ni}(\text{OH})_3$. Rozpuścić go w 50%-wym HNO_3 i dodać kilka kropli H_2O_2 . Dosypać 1 g PbO_2 , zagotować i pozostawić aby osiadł osad.

Fioletowe za-

Przesącz może zawierać $\text{Na}_2(\text{ZnO}_2)$.

1) Dodać do roztworu kwasu octowego aż do reakcji kwaśnej, po czym zagotować, aby rozłożyć mogący być w roztworze NaOBr . Przepuścić strumień H_2S . Biały osad ZnS świadczy o obecności cynku.

2) Zebrać trochę tego osadu rozpuścić w rozc. HNO_3 , dodać 2—3 krople $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, nasycić tym roztworem kawałek sączka z czystej celulozy,

2) Do drugiej części dodać HCl aż do reakcji kwaśnej, potem wsypać ok. 1 g NH_4CNS i wlać ok. 2 cm ³ alkoholu amyłowego. Błękitne zabarwienie alkoholu amyłowego świadczy o obecności kobaltu.	barwienie roz- ¹ spalić sącdek w tyglu porce- tworu spowod- lanowym i wyprażyć. Otrzy- wane uformo- mana zielen Rinnmana świad- wanym HMnO_4 czy o obecności Zn. stwierdza obec- ność manganu.
---	---

Przygotowanie odczynników:

*) Wysycić na zimno siarkowodorem 20 cm³ stęż. NH_4OH , dodać jeszcze 20 cm³ stęż. NH_4OH i dopełnić wodą do objętości 100 cm³.

**) Rozpuścić 0.1 g α -nitrozo- β -naftolu w 5 cm³ lodowatego kw. octowego, a następnie rozcieńczyć 5-ma cm³ wody. Sporządzać małe ilości tego odczynnika, gdyż nie przechowuje się dobrze.

Tab. 4A. — Grupa IV (wapniowce).

Osad może zawierać BaCO_3 , SrCO_3 i CaCO_3 . Należy osad ten przemyć starannie gorącą wodą, po czym można badać go jedną z trzech podanych metod.

Metoda A.

Przemyty osad węglanów ziem alkalicznych należy rozpuścić, wlewając wprost na sącdek ok. 10 cm³ podgrzanego rozc. kwasu octowego. Jeżeli po pierwszym przemyciu pozostaje jeszcze osad na sączku, to można go potraktować tym samym roztworem po raz drugi i trzeci. Gdyby pomimo to jeszcze pozostawał osad na sączku, to należy rozpuścić go w świeżej porcji podgrzanego rozc. kwasu octowego. Przemyć sącdek wodą i połączyć z poprzednim przesączem. Podgrzać przesącz do wrzenia i gotować w ciągu 2 minut, aby całkowicie usunąć CO_2 .

Do 1—2 cm³ gorącego roztworu dodać małymi dawkami roztworu K_2CrO_4 , skłócając energicznie całość. Jeżeli utworzy się żółty osad (BaCrO_4), co dowodzi obecności Ba^{++} w roztworze, wówczas należy w podobny sposób strącić bar za pomocą K_2CrO_4 z całości roztworu, przesączyć i przemyć osad gorącą wodą. Jeżeli Ba^{++} nie ma w badanym roztworze, to należy przejść od razu do wykrywania strontu i oddzielenia go od wapnia.

Tab. 4 A. — Grupa IV (wapniowce) (dok.)

Osad żółty
 BaCrO_4

Dla sprawdzenia obecności w nim Ba, należy rozpuścić go w kwasie solnym, wyparować roztwór prawie do sucha i zbadać na płomieniu. Zielone zabarwienie płomienia potwierdza obecność Ba.

Przesącz może zawierać sole strontu i wapnia. Zadać ten przesącz amoniakiem aż do reakcji alkalicznej, a następnie podgrzać roztwór (ale nie zagotowywać) i dodać do niego roztworu $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ w nadmiarze. Jeżeli tworzy się biały osad węglanów, dowodzi to obecności strontu lub wapnia, albo obu tych kationów razem. Przesączyć i przemyć osad dokładnie gorącą wodą. (Przesącz wyrzucić).

Biały osad należy potraktować na sączku 5—10 cm^3 podgrzanego rozcieńczonego kwasu octowego i przemyć nim sączek dwa razy, po czym — gorącą wodą. Przesącz utrzymać we wrzeniu 1—2 minut, aby wypędzić CO_2 . Roztwór soli strontu i wapnia należy potraktować amoniakiem aż do reakcji alkalicznej, a następnie dolać 10—15 cm^3 wrzącego nasyconego roztworu $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Pozostawić na 10 minut w spokoju, ale utrzymując całość w temp. 70°—80°C. W tym celu należy zlewkę z tworzącym się osadem wstawić do szerokiej zlewki z odpowiednio gorącą wodą. Utworzony biały osad zawiera SrSO_4 i częściowo może zawierać CaSO_4 . Odsączyć. Przemyć osad gorącym roztworem $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Osad wraz z sączkiem umieścić w tyglu, podgrzewać ostrożnie, aby uniknąć pryskania osadu, potem podgrzewać silniej aż do spalenia sączka. Pozostałość potraktować kilkoma kroplami stęż. HCl i za pomocą drucika platynowego przeprowadzić próbę na zabarwienie płomienia.

Purpurowo-szkarłatne zabarwienie płomienia stwierdza obecność Sr.

Przesącz ochłodzony podzielić na 2 części.

1) Dodać 2—3 g NH_4Cl do nasycenia nim roztworu, a następnie w nadmiarze stęż. roztworu $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Po kilku minutach tworzy się biały osad żelazocyjanku wapniowo-potasowo-amonowego o różnym składzie i o słabym żółtym odcieniu.

2) Dodać roztworu $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Jeżeli tworzy się biały osad, to zakwasić go kwasem octowym. Nierozpuszczalność osadu stwierdza obecność Ca.

Tab. 4 B — Grupa IV (wapniowce).

Osad może zawierać BaCO_3 , SrCO_3 i CaCO_3 . Należy osad ten przemyć starannie gorącą wodą, po czym można badać go jedną z trzech podanych metod.

Metoda B (z alkoholem bezwodnym).

Osad węglanów można wprost na sączku rozpuścić w rozc. HCl i przemyć sączek niewielką ilością wody. Otrzymany roztwór chlorków należy wyparować do sucha. Sproszkowaną pozostałość umieścić w małej

kolbce, wlać do niej bezwodnego alkoholu i, zaopatruwszy kolbkę w chłodnicę zwrotną, ogrzewać na łaźni wodnej przez pewien czas. O ile pozostaje jakiś osad, roztwór przesączyć przez sączek uprzednio zmoczony bezwodnym alkoholem.

Osad może zawierać BaCl_2 .

Badanie osadu.

1) Za pomocą druczika platynowego wprowadzić trochę tego osadu do płomienia palnika Bunsena. Zabarwienie płomienia na kolor zielony potwierdza obecność Ba.

Badane widmo płomienia soli baru w spektroskopie posiada szereg prążków w zielonej i żółtej części widma.

2) Rozpuścić osad w wodzie i zakwasić kwasem octowym. Dodać roztworu K_2CrO_4 .

Utworzenie się ciężkiego żółtego osadu (BaCrO_4) potwierdza obecność Ba.

Przesącz alkoholowy może zawierać SrCl_2 i CaCl_2 . Należy go odparować do sucha, a pozostałość rozpuścić w wodzie, dodać trochę NH_4OH i w nadmiarze $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Otrzymany osad odsączyć, przemyć na sączku gorącą wodą. (Przesącz wyrzucić).

Przemyty wodą osad potraktować wprost na sączku rozcieńcz. HNO_3 . Jeżeli jeszcze pozostaje osad na sączku, to można go potraktować rozcieńcz. HNO_3 po raz drugi i trzeci, a następnie przemyć sączek niewielką ilością wody. Cały ten przesącz zebrać w parownicze i odparować do sucha. Suchą pozostałość sproszkować i przenieść do małej kolbki; wlać do niej bezwodnego alkoholu i, zaopatruwszy ją w chłodnicę zwrotną ogrzewać na łaźni wodnej przez pewien czas. Jeżeli pozostaje jakiś osad, to należy roztwór przesączyć przez sączek uprzednio zmoczony bezwodnym alkoholem.

Osad może zawierać $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$.
Badanie osadu.

1) Za pomocą druczika platynowego wprowadzić trochę tego osadu do płomienia palnika Bunsena; zabarwienie płomienia na kolor purpurowo-szkarłatny potwierdza obecność Sr.

2) Badane zaś w spektroskopie widmo płomienia soli strontu wykazuje jeden prążek koloru pomarańczowego, kilka prążków czerwonych i jeden błękitny.

Przesącz alkoholowy może zawierać tylko $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Wyparować do sucha, a pozostałość zbadać jak następuje:

1) Za pomocą druczika platynowego sprawdzić zabarwienie płomienia. Gdy Ca jest obecny, płomień zabarwia się na kolor pomarańczowo-ceglasty.

2) W spektroskopie płomień soli wapnia daje charakterystyczne prążki — zielony i czerwony — jednokowo oddalone od pozycji prążka sodu.

3) Rozpuścić substancję w wodzie, dodać trochę NH_4OH , a następnie $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Białe osad CaC_2O_4 powstaje w roztworach niezbyt rozcieńczonych, a powoli formuje się w roztworach b. rozcieńczonych. — Osad ten nie rozpuszcza się w kwasie octowym, ale jest rozpuszczalny w kwasach mineralnych.

Tab. 4 C — Grupa IV (wapniowce)

Osad może zawierać BaCO_3 , SrCO_3 i CaCO_3 . Należy osad ten przemyć starannie gorącą wodą po czym można badać go jedną z trzech podanych metod.

Metoda C.

Osad węglanów można wprost na sączku rozpuścić w rozcieńcz. HNO_3 i przemyć sączek niewielką ilością wody. Otrzymany roztwór azotanów należy odparować do sucha ostrożnie, gdyż zbyt ostre ogrzewanie może spowodować rozkład azotanów.

Dla orientacji można przeprowadzić następujące wstępne badania.

Trochę suchej substancji rozpuścić w kilku cm^3 wody i dodać do tego nasyconego roztworu CaSO_4 . Na podstawie zachodzących reakcji możemy wyprowadzić następujące wnioski: a) jeżeli natychmiast po dodaniu odczynnika uformował się osad, to dowodzi z pewnością obecności Ba, oraz możliwej obecności Sr; niezależnie od tego osadu możliwa jest obecność Ca; b) jeżeli biały osad uformuje się powoli po dłuższym pozostawieniu roztworu w spokoju to dowodzi obecności Sr i niezależnie od tego osadu możliwej obecności Ca, ale z pewnością Ba jest nieobecny; c) jeżeli osad w ogóle się nie uformuje, dowodzi to nieobecności Ba i Sr, ale możliwa jest obecność Ca.

Po przeprowadzeniu tych prób orientacyjnych należy przeprowadzić szczegółowe badania, jak następuje. Zupełnie suchą substancję azotanów przenieść do małej kolbki i potraktować kilkoma cm^3 bezwodnego alkoholu etylowego. Jeżeli po odparowaniu przesączonego przez sączek zmoczony uprzednio bezwodnym alkoholem roztworu alkoholowego pozostaje jakiś osad to należy pierwotną suchą substancję azotanów traktować alkoholem dotąd, aż przesącz nie da żadnego osadu; to znaczy, że $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ został całkowicie z substancji pierwotnej wylugowany.

Osad może zawierać $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ i $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$.

Rozpuścić osad w kilku cm^3 wody, dodać rozcieńcz. kwasu octowego i nadmiaru roztworu K_2CrO_4 . Zagotować i przesączyć.

Osad żółty BaCrO_4 można jeszcze sprawdzić, jak to podane w metodzie A. Tab. 4 A.

Przesącz należy zobojętnić amoniakiem i strącić ewentualnie obecny w roztworze stront nadmiarem $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Biały osad SrCO_3 stwierdza obecność strontu. Potraktować osad rozc. HCl , odparować prawie do sucha i osad chlorku badać na płomieniu bezpośrednio lub w spektroskopie. Zabarwienie płomienia na kolor purpurowo-szkarłatny potwierdza obecność strontu.

Przesącz może zawierać tylko $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Odparować go do sucha na kąpeli wodnej i potraktować 1 cm^3 stęż. HCl . Odparować prawie do sucha i otrzymaną substancję zbadać za pomocą drucika platynowego na płomieniu palnika Bunsena. Pomarańczowo-ceglaste zabarwienie płomienia potwierdza obecność Ca.

W spektroskopie — charakterystyczne prążki — zielony i czerwony, — jednakowo oddalone od pozycji prążka sodu potwierdzają obecność Ca.

Tab. 5. — Grupa V (metale alkaliczne i magnez).

Przesącz. otrzymany po oddzieleniu kationów grupy IV-tej pod postacią węglanów, może jeszcze zawierać ślady kationów tej grupy. W celu ich usunięcia należy do tego roztworu dodać jeszcze 1—2 cm³ stęż. roztworu (NH₄)₂SO₄ i 1—2 cm³ stęż. roztw. (NH₄)₂C₂O₄ i podgrzać całość aż do wrzenia. Pozostawić roztwór w spokoju aż do zupełnego ostygnięcia, przesączyć, a ew. osad wyrzucić.

Wykrywanie magnezu należy wykonać na części przesączu, dodając do tej części amoniaku, aby roztwór był zasadowy, nieco NH₄Cl, o ile go nie ma w roztworze, a wreszcie roztworu Na₂HPO₄ w nadmiarze. Jeżeli osad nie tworzy się od razu to należy skłócić całość i pocierać pręcikiem szklanym o ścianki probówki czy zlewki, aby ułatwić formowanie się kryształów Mg(NH₄)PO₄.

Dla niezawodnego upewnienia się o obecności Mg przeprowadzić dodatkowe badania, stosując b. czułe odczynniki organiczne, które dają z magnezem laki koloru niebieskiego. Ponieważ obecność soli amonowych zmniejsza czułość tych charakterystycznych na magnez reakcyj. należy je uprzednio usunąć przez prażenie. Szczegółowy opis tych reakcyj zamieszczony jest w rozdziale: odczynniki organiczne.

Pozostałą część przesączu należy w parownicze odparować do sucha i prażyć w dygestorium dotąd, aż białe dymy soli amonowych przestaną się wydzielać. Jeżeli po tym wyprażeniu pozostaje jeszcze sucha substancja, to należy ją zbadać za pomocą druczka platynowego w płomieniu palnika Bunsena: jeżeli poprzez szkieleto kobaltowe podwójnej grubości dostrzeżać się zabarwienie płomienia na kolor różowo-fioletowy, świadczy to o obecności potasu. W spektroskopie płomień soli potasu daje jeden intensywny prążek czerwony prawie na samej krawędzi widma; można też dostrzec drugi prążek b. słaby prawie pośrodku czerwonej części widma. Sód zaś zabarwia płomień na wyraźny kolor żółty.

Rozpuścić substancję suchą w 3—5 cm³ wody i przesączyć, aby oddzielić od roztworu MgO (o ile magnez jest w analizie), powstały wskutek prażenia substancji zawierającej kationy V grupy. Przesącz należy podzielić na 4 części.

Wykrywanie potasu.

1) Do jednej części dodać świeżo przyrządzonego kobaltiazotynu sodowego (*), do którego można dodać dla zwiększenia czułości reakcji jedną lub dwie krople 5%-go AgNO₃. W razie obecności potasu strąca się żółty osad, nierozpuszczalny w kwasie octowym i w obecności nadmiaru odczynnika.

2) Do drugiej części można zastosować jeszcze bardziej czułą reakcję. Umieścić na papierze sączkowym kroplę badanego roztworu i dodać zaraz słabo-alkalicznego roztworu heksa-nitro-dwufenylaminy (**). Pomarańczowo-czerwona plama stwierdza obecność K.

(*) 10 cm³ 30%-go roztw. NaNO₂ + 1 cm³ 10%-go roztw. Co(NO₃)₂ + 10 cm³ rozc. CH₃COOH.

(**) Patrz w rozdziale: odczynniki organiczne.

A. 2g UO₂(C₂H₃O₂)₂·3H₂O rozpuścić w H₂O i dodać 25 cm³ 6%-go kwasu octowego.

B. 10g Co(C₂H₃O₂)₂·4H₂O rozpuścić w H₂O i dodać 25 cm³ 6%-go kwasu octowego.

Wykrywanie sodu.

1) Jedną część badanego roztworu zadać 10-ma cm³ octanu uranylo-kobaltowego (***). Powstawanie żółtego osadu dowodzi obecności sodu. Dodanie alkoholu zwiększa czułość reakcji.

2) Roztwór azotynu bizmutu Bi(NO₂)₃ i azotynu potasu KNO₂ zaprawiony 1%-wym roztworem azotynu cezu CsNO₂ daje z roztworami soli sodu żółty kryształiczny osad zespolonej soli sodowej o składzie: 9CsNO₂·6NaNO₂·5Bi(NO₂)₃. Tą metodą można wykryć niewielkie ilości sodu wobec dużej ilości potasu.

(***) Zmieszać równe części płynów A i B.

Podział anionów na grupy

oparty na różnej rozpuszczalności ich soli srebrowych i barowych, według K. Runsena, F. P. Treadwella i V. Mayera.

Grupa I

obejmuje aniony, których sole srebrowe nie rozpuszczają się ani w wodzie ani w kwasie azotowym, a ich sole barowe są rozpuszczalne w wodzie. Do tej grupy należą aniony:

Cl' , Br' , J' , ClO' ; wolny Cl_2 , Br_2 , J_2 ; CN' , $(\text{Fe}(\text{CN})_6)''''$, $(\text{Fe}(\text{CN})_6)'''$ i CNS' .

Grupa II

obejmuje aniony, których sole srebrowe są mało lub wcale nierozpuszczalne w wodzie, natomiast rozpuszczają się w kwasie azotowym; zaś ich sole barowe są rozpuszczalne w wodzie. Do tej grupy należą:

NO_2' , HS' , S'' , $\text{CH}_3\text{COO}'$, CNO' , Se'' i Te'' .

Grupa III

obejmuje aniony, których sole srebrowe są białe, nierozpuszczalne w wodzie, ale rozpuszczalne w kwasie azotowym; ich sole barowe są też białe, rozpuszczalne w kwasie azotowym, natomiast w wodzie nie rozpuszczają się wcale albo dość trudno. Do tej grupy należą:

SO_3'' , CO_3'' , BO_3''' , $\text{C}_2\text{O}_4''$, SeO_3'' , TeO_3'' , HPO_3'' , PO_3' , $\text{P}_2\text{O}_7''''$, JO_3' , MoO_4'' , SeO_4'' , TeO_4'' i aniony kwasów winowego i cytrynowego.

Grupa IV

obejmuje aniony, których sole srebrowe są zabarwione i rozpuszczalne w kwasie azotowym, ale nierozpuszczalne w wodzie; sole barowe tych anionów również są rozpuszczalne w kwasie azotowym, ale nierozpuszczalne w wodzie. Do tej grupy należą aniony:

PO_4''' , AsO_4''' , AsO_3''' , $\text{S}_2\text{O}_3''$, JO_4' , CrO_4'' , $\text{Cr}_2\text{O}_7''$ i VO_4''' .

Grupa V

obejmuje aniony, których sole srebrowe, jak również i sole barowe, są rozpuszczalne w wodzie. Do tej grupy należą aniony:

NO_3' , ClO_3' , ClO_4' , MnO_4'' i MnO_4' .

Grupa VI

obejmuje aniony, których sole srebrowe są rozpuszczalne w wodzie, natomiast ich sole barowe nie rozpuszczają się nawet w kwasie azotowym. Do tej grupy należą aniony: SO_4'' , F' i SiF_6'' .

Grupa VII

obejmuje aniony, których kwasy wzgl. ich bezwodniki są odporne na działanie wysokich temperatur, a z alkaliarni tworzą one sole rozpuszczalne w wodzie. Przedstawicielem tej grupy jest krzemionka oraz rzadziej spotykane bezwodniki kwasowe:

WO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Ta_2O_5 i Nb_2O_5 .

Inny sposób podziału anionów na grupy przeprowadza prof. Tadeusz Miłobędzki w swoim podręczniku „Szkola analizy jakościowej“. Dzieli on aniony na 4 grupy.

I-szej grupy aniony strąca azotanem strontu ze zobojętnionego roztworu. Osadzają się wówczas następujące sole strontu: węglan, siarczyn, siarczan, fluorek, metaboran, fosforan, fosforyn, arsenian, arsenin, szczawian i winian, jak również inne jeszcze aniony kwasów organicznych.

II-giej grupy aniony strąca azotanem cynku również ze zobojętnionego roztworu. Osadzają się wówczas następujące sole cynku: częściowo metaboran, siarczek, cyjanek, żelazocyjanek i żelazicyjanek.

III-ciej grupy aniony strąca azotanem srebra. Osadzają się wówczas następujące sole srebra: chlorek, bromek, jodek, rodanek i tiosiarczan.

Do IV-tej grupy należą pozostałe aniony: ClO' , ClO_3' , $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2'$, NO_2' i NO_3' .

Prof. Marceli Struszyński w swoim podręczniku „Analiza jakościowa nieorganiczna i organiczna“ podaje podział anionów na grupy, oparty na właściwościach ich soli barowych, ołowianych i srebranych.

Do I-szej grupy należą aniony SO_4'' i SiF_6'' , których sole barowe praktycznie są nierozpuszczalne, sole ołowiane — trudno rozpuszczalne, a sole srebrne są rozpuszczalne.

Do II-giej grupy należą aniony:

F' , CrO_4'' , $\text{Cr}_2\text{O}_7''$, SO_3'' i $\text{S}_2\text{O}_3''$,

których sole barowe, ołowiane i srebrne są rozpuszczalne w kwasie azotowym, natomiast, oprócz fluorku srebra, są nierozpuszczalne w kwasie octowym.

Do III-ciej grupy należą aniony:

PO_4''' , AsO_4''' , AsO_3''' , BO_3''' , SiO_3'' i CO_3'' ,

które z każdym z tych odczynników dają osady rozpuszczalne w kwasach.

Do IV-tej grupy należą aniony:

Cl' , Br' , I' , CN' , $\text{Fe}(\text{CN})_6'''$, $\text{Fe}(\text{CN})_6''''$, ClO' , SCN' i S'' ,

których sole barowe są rozpuszczalne w wodzie, sole ołowiane trudno się rozpuszczają w rozc. HNO_3 , a sole srebrne nie rozpuszczają się w nim.

Do V-tej grupy należą aniony:

NO_2' , NO_3' , ClO_3' i $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2'$.

Poza podziałem, opartym na rozpuszczalności niektórych soli, stosowany jest również podział na aniony redukujące i utleniające. Np. próbka zakwaszona H_2SO_4 i zadana kilkoma kroplami 0,1 n KMnO_4 odbarwi się w razie obecności następujących anionów:

NO_2' , $\text{H}_2\text{PO}_2'$, HPO_3'' , $\text{S}_2\text{O}_4''$, AsO_3''' , $\text{S}_2\text{O}_3''$, SO_3'' , S'' , SCN' , J' , Br' , Cl' , $\text{Fe}(\text{CN})_6'''$ lub wody utlenionej.

Podobnie z zakwaszonego roztworu jodku potasu następujące aniony utleniające wydzielają wolny jod, zabarwiając roztwór skrobi na intensywny kolor niebieski:

BrO_3' , JO_3' , NO_2' , $\text{S}_2\text{O}_8''$, CrO_4'' , $\text{Cr}_2\text{O}_7''$, AsO_4''' , ClO' , MnO_4' i $\text{Fe}(\text{CN})_6'''$.

PRZEBIEG ANALIZY na wykrywanie anionów

składa się zawsze z trzech zasadniczych części:

1) badań wstępnych, 2) systematycznego oddzielania poszczególnych grup anionów za pomocą odczynników grupowych, w celu zorientowania się czy są w roztworze aniony danej grupy, względnie 3) wykrywania poszczególnych anionów każdej grupy.

Otrzymywaną do analizy substancję należy zawsze podzielić na 3 części: część A) przeznaczyć do badań wstępnych na aniony a między innymi do wykrywania anionów NO_2' i NO_3' , oraz do wykrywania soli amonowych, kationów Fe'' i Fe''' :

część B) przeznaczyć do systematycznego oddzielania grup i wykrywania poszczególnych anionów każdej grupy, zaś

część C) zachować jako próbkę dowodową.

Aby uniknąć reakcyj ubocznych do badania na aniony używa się obojętnych soli alkalicznych, przy czym mogą zachodzić następujące wypadki:

- a) badana substancja jest rozpuszczalna w wodzie; wówczas, po przeprowadzeniu badań wstępnych postępować według tab. 6 i 7;
- b) badana substancja jest trudno rozpuszczalna lub nierozpuszczalna w wodzie, ale rozpuszcza się w rozcieńczonych kwasach, wówczas należy badaną substancję zadać 10%-wym roztworem sody w nadmiarze, zagotować i odsączyć. Przesącz zawierać będzie wszystkie aniony z wyjątkiem kw. fosforowego. Przesącz zobojętnić HNO_3 i postępować według Tab. 6 i 7;
- c) badana substancja jest nierozpuszczalna zarówno w wodzie, jak i w rozcieńczonych kwasach. Wówczas należy substancję stopić z sodą w tyglu niklowym, wylugować wodą, zobojętnić HNO_3 i dalej postępować według Tab. 6 i 7.

Badania wstępne*)

mają wielkie znaczenie przy przeprowadzaniu analizy jakościowej na aniony, gdyż ogromnie ułatwiają jej dalszy bieg. Z badań tych można wnioskować, jakie aniony znajdują się lub mogą znajdować w badanej substancji, a jakich anionów obecność z pewnością jest wykluczona. Należy więc przeprowadzić następujące czynności:

1. Zbadać zewnętrzny wygląd substancji suchej, jej kolor i ewentualnie postać krystaliczną jej składników.
Jeżeli to jest roztwór, to należy zbadać jego odczyn, czy jest obojętny, kwaśny czy zasadowy i czy nie ma on charakterystycznego zapachu, np. CH_3COOH , Cl_2 , NO_2 , H_2S lub SO_2 .
2. Przed przystąpieniem do dalszych badań substancja sucha powinna być dokładnie sproszkowana i wymieszana, aby przedstawiała sobą masę dokładnie jednorodną.
3. Prawie suchą substancję zmieszać w parownicy z CH_3OH , zadać stęż. H_2SO_4 i podgrzać; zapalić zawartość parownicy. W razie obecności boranów lub kwasu borowego wytwarza się $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$, który się pali zielonym płomieniem.
4. Do wykrywania octanów posługujemy się tzw. reakcją kakodylową. Trochę suchej badanej substancji zmieszać w parownicze dokładnie ze szczypką As_2O_3 i prażyć pod wyciągiem. W razie obecności octanów wydzielać się będzie tlenek kakodylu, gaz o wstrętnym mdłym zapachu, przypominającym nieco czosnek. Reakcję tę dają jednak i inne kwasy organiczne, jak np. kw. masłowy lub walerianowy.
5. Stopić perłę fosforanową z odrobiną suchej substancji. Jeżeli po ostygnięciu tej perły widać wewnątrz niej szkielet SiO_2 , dowodzi to obecności krzemianów.
6. Kroplę badanego roztworu zaprawić roztworem skrobi. Błękitne zabarwienie stwierdza obecność wolnego jodu.
7. Do kilku kropli badanego roztworu dodać kroplę roztworu KJ, a następnie skrobi. Niebieskie zabarwienie stwierdza wydzielenie się z jodku wolnego jodu, spowodowane obecnością podchlorynów w roztworze. Reakcja ta zachodzi nawet w roztworze słabo alkalicznym. Gdy natomiast wydzielenie jodu nastąpi dopiero po zakwaszeniu roztworu, świadczy to obecności azotynów.
8. Do 1. cm³ badanego roztworu dodać 1—2 krople indyga; jeżeli odbarwienie nastąpi na zimno, dowodzi to obecności podchlorynów, a jeżeli indygo odbarwi się dopiero na gorąco, to obecne są azotyny.

*) p. również str. 370 i 371.

9. Do kilku kropli badanego obojętnego, względnie słabo zasadowego roztworu dodać kroplę nitroprusydku sodu. W razie obecności siarcz-
ków w roztworze, zabarwi się on na kolor purpurowo-fioletowy.
Jest to reakcja charakterystyczna na jon S'' , ale nie na jon HS' .
10. Do 2 cm^3 badanego roztworu w probówce dodać 0,5 cm^3 CS_2 :
 - a) jeżeli po skłóceniu z roztworem dwusiarcz-
ków węgla zabarwi się na fioletowo, obecny jest wolny jod;
 - b) jeżeli po skłóceniu z roztworem zabarwi się dwusiarcz-
ków węgla na kolor herbaciany, obecny jest wolny brom;
 - c) jeżeli CS_2 nie zabarwia się, to dodać trochę wody chlorowej
i skłócić; w razie obecności jodków wydzieli się wolny jod i za-
barwi CS_2 na fioletowo; następnie dolewać małymi porcjami
wodę chlorową, aby wydzielony jod został utleniony na HJO_3 ,
a wówczas, w wypadku obecności bromków w analizie, wydzielony
zostanie brom, który zabarwi CS_2 na kolor brunatno-herbaciany,
w razie dużej ilości bromków, a na kolor żółto-słomkowy w razie
małej ich ilości.
11. Potraktować badany roztwór rozcieńcz. H_2SO_4 :
 - a) roztwór musuje i z szumem wydziela się bezbarwny, bez zapachu
gaz, który wprowadzony do wody wapiennej powoduje jej zmętnie-
nienie, — jest to CO_2 z węglanów;
 - b) wydziela się brunatny gaz, który zabarwia na niebiesko papier-
ek nasyczony KJ i skrobią, — jest to NO_2 z azotynów;
 - c) wydziela się gaz duszący koloru żółto-zielonego, o charaktery-
stycznym zapachu, — jest to Cl_2 z podchlorynów;
 - d) wydziela się bezbarwny gaz o duszącym i mdłym zapachu, który
odbarwia papier-ek zmoczony w $KMnO_4$, a zabarwia na zielono
papier-ek z $K_2Cr_2O_7$, — jest to SO_2 z siarczynów;
 - e) wydziela się ten sam co poprzednio gaz, a jednocześnie osadza się
w roztworze siarka; — świadczy to o obecności tiosiarczanów lub
jednoczesnej obecności siarczynów i siarczków;
 - f) wydziela się gaz bezbarwny o charakterystycznym wstrętnym za-
pachu zgniłych jaj, od którego czernieje papier-ek zmoczony octa-
nem ołowiu, — jest to H_2S z siarczków;
 - g) wydziela się zapach octu — dowodzi to obecności octanów;
 - h) wydziela się gaz o zapachu gorzkich migdałów, bardzo trujący
— jest to HCN z cyjanków;
 - i) wydziela się gaz bezbarwny, bez zapachu, wyraźnie podtrzymujący
palenie, — jest to tlen, pochodzący z nadtlenczków metali al-
kalicznych lub ziem alkalicznych.

12. Potraktować suchą substancję stężonym H_2SO_4 :

- a) wydziela się gaz bezbarwny o ostrym zapachu, który tworzy białe dymy, gdy zwilżony amoniakiem pręcik szklany umieścimy u wylotu probówki, — jest to HCl z chlorków;
- b) wydziela się o podobnym do poprzedniego zapachu gaz o odcieniu czerwonym, którego kolor staje się intensywniejszym, gdy na swej drodze spotka np. MnO_2 trzymany na łopatkę; gaz ten zabarwia na pomarańczowo papierek zmoczony roztworem skrobi, — są to HBr i Br_2 z bromków;
- c) wydzielają się pary fioletowe lub gaz o ostrym kwaśnym zapachu — są to HI i I_2 z jodków;
- d) wydzielają się brunatno-czerwone pary, które z wodą dają odczyn kwaśny; po zobojętnieniu go amoniakiem, dodaniu CH_3COOH i octanu ołowiu tworzy się żółty osad PbCrO_4 , wydziela się CrO_2Cl_2 , co świadczy o zawartych w substancji chlorkach i chromianach;
- e) wydziela się brunatny gaz, — jest to NO_2 z azotanów;
- f) wydziela się żółty gaz, przy czym słychać trzeszczenie, szczególnie przy podgrzewaniu; ostrożnie! możliwość wybuchu; — wydziela się Cl_2O_4 z chloranów;
- g) pod wpływem wydzielającego się gazu probówka matowieje — jest to HF z fluorków;
- h) purpurowe dymy wydzielają się z trzaskiem — wielkie niebezpieczeństwo!! — wydziela się Mn_2O_7 z nadmanganianów;
- i) wydziela się bezbarwny gaz, palący się niebieskawym płomieniem. — jest to CO , mogący pochodzić z mrówczanów, cyjanków, żelazocyjanków lub żelazocyjanków.

Szczegółowe opisy wykrywania kationów i anionów podane są w następujących podręcznikach analizy jakościowej:

F. P. Treadwell — Analiza jakościowa (tłumaczenie polskie z 1922 r. wyczerpane).

F. P. et. W. D. Treadwell — Manuel de Chimie Analytique — édition 1947.
Prof. Tadeusz Miłobędzki — Szkoła Analizy Jakościowej — Warszawa.

Prof. Marcei Struszyński — Analiza Jakościowa — Warszawa 1939 r.

Arthur I. Vogel — A Text-Book of Qualitative Chemical Analysis — London — New-York — Toronto 1946.

Tab. 6. Systematyczny przebieg analizy na aniony przy użyciu AgNO_3 jako odczynnika grupowego.

Obojętny roztwór wodny, względnie roztwór zobojętniony kw. octowym lub azotowym, zadać nadmiarem 2%-go roztworu AgNO_3 .

Jeżeli nie ma osadu, dowodzi to nieobecności anionów grup: I, III i IV.	Jeżeli tworzy się osad, to zmieszać go z wodą i zagrząć:			
	Osad rozpuszcza się całkowicie. Dowodzi to nieobecności anionów grup: I, III i IV.	Jeżeli osad nie rozpuścił się w gorącej wodzie, to zadać go rozc. HNO_3 i podgrzać:		
		Osad rozpuszcza się całkowicie. Dowodzi to z pewnością nieobecności anionów grupy I i obecności anionów grup: III i IV.	Jeżeli osad nie rozpuścił się w HNO_3 , dowodzi to obecności anionów grupy I w badanej substancji, wówczas należy przesączyć.	
			O s a d należy zbadać na aniony grupy I	Przesącz z zadąć rozcieńczonym amoniakiem ostrożnie kroplami tak, aby nie mieszał się on z całością roztworu, ale utworzył górną warstwę.
				<p>Jeżeli powstaje mętny pierścień, dowodzi to obecności anionów grup III (oprócz BO_3''', który należy wykrywać w badaniach wstępnych) i IV-tej:</p> <p>pierścień żółty — AsO_3''', PO_4''', WO_4'''; „ czerwony — CrO_4''; „ brunatny — AsO_4'''; „ biały — SO_3'', $\text{CH}_3\text{CO}_2'$, $\text{C}_2\text{O}_4''$, MoO_4'', $\text{P}_2\text{O}_7'''$ i anion kw. winowego</p>
				<p>Jeżeli górną warstwę nie mętnieje, dowodzi to nieobecności grup: III i IV.</p>

Tab. 7. Systematyczny przebieg analizy na aniony przy użyciu BaCl_2 jako odczynnika grupowego.

Obojętny roztwór wodny, względnie zobojętniony kwasem octowym, zadać nadmiarem 10% roztworu BaCl_2 .

Jeżeli nie ma osadu, dowodzi to nieobecności anionów grup: III, IV i VI.	Jeżeli tworzy się osad, to zakwaśnić rozc. HCl i podgrzać: *)			
	Osad rozpuszcza się całkowicie. Dowodzi to nieobecności anionów: SO_4^{2-} i F^- .	Jeżeli osad nie rozpuszcza się w HCl, dowodzi to obecności anionów grupy VI-tej. Przesączyć.		
		Osad należy zbadać na aniony grupy VI-tej.	Przesącz zobojętnić NaOH lub KOH.	
			Osad nie powstał. Aniony grup III i IV są nieobecne.	Osad powstał. Aniony grup III i IV **) są obecne.

(*) Pod wpływem kwasu solnego węglany, siarczyny i tiosiarczany rozłożą się. Należy więc wykrywać je oddzielnie.

(**) Anion BO_3^{3-} winien być poszukiwany w badaniach wstępnych.

II. Wykaz odczynników organicznych

stosowanych do wykrywania drobnych ilości niektórych kationów*).

$[(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4]_2\text{CH}_2$ (I.) *Bis (dwumetyloamino)-dwufenylometan*, zwany również odczynnikiem Arnolda, stosowany jest do wykrywania ołowiu. Przeszkadza obecność Bi, jeżeli jego stężenie jest 11 razy większe od stężenia Pb.

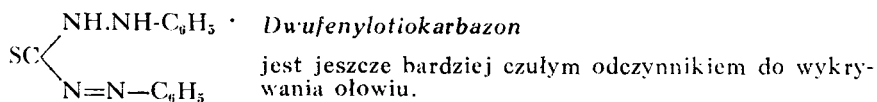
Czułość reakcji = co najmniej 1 γ Pb; granica stęż. = 1 : 50.000.

Przygotowanie odczynnika. 10 mg odczynnika rozpuścić w 2 ml lodowatego kwasu octowego i rozcieńczyć wodą do objętości 20 ml.

Wykonanie reakcji. Umieścić na bibule jedną kroplę 10%-go H_2O_2 , dodać do tego kroplę rozcieńcz. amoniaku i natychmiast dodać jedną kroplę badanego na Pb roztworu. Podgrzać bibulę nad parą albo pozostawić na kilka

(*) Wzory strukturalne odczynników, zaopatrzonych w cyfry (I) do (II) podane są na str. 334 i 335.

minut, aby utworzył się PbO_2 i nadmiar H_2O_2 uległ rozkładowi. Następnie dodać 1 kroplę odczynnika. W razie obecności Pb powstanie błękitna plama.



Czułość reakcji = $0,04 \gamma \text{ Pb}$; granica stęż. = $1 : 1250 \text{ tys.}$

Przygotowanie odczynnika. $0,1 - 0,2 \text{ mg}$ odczynnika rozpuścić w 10 ml CCl_4 lub CHCl_3 . Otrzymany odczynnik nie jest trwały.

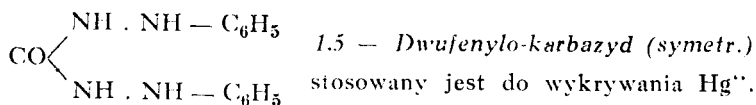
Wykonanie reakcji. W mikroprobówce zmieszać dokładnie (skłócić) $1 - 2$ krople badanego na Pb roztworu z $1 - 2$ kroplami odczynnika, który jest koloru zielonego. W razie obecności Pb pojawi się czerwono-ceglaste zabarwienie. Reakcja jest najczulsza w roztworze obojętnym, ale może być dokonywana również w roztworze amoniakalnym, alkalicznym lub roztworze cyjanku alkalicznego. Jeżeli do roztworu dodać cyjanku lub winianu alkalicznego, to Pb może być wykrywany nawet w obecności innych kationów, jak: Ag, Hg, Cu, Cd, Sb, Ni lub Zn.

$(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} = \text{C} \cdot \text{CONHCS}_2$ (2.) *5-Paradwumetyloamino-benzylideno-rodanina* stosowana jest do wykrywania Ag, ale podobne reakcje dają również: Hg, stop Au z Cu, Pt, Pd.

Czułość odczynnika = co najmniej $2,5 \gamma \text{ Ag}$ w obecności Au, Pt, Pd, a w ich nieobecności = $0,2 \gamma \text{ Ag}$; granica stęż. = $1 : 2.500 \text{ tys.}$

Przygotowanie odczynnika. 3 mg rozpuścić w 10 ml acetonu.

Wykonanie reakcji. Umieścić na bibule albo na białej płytce porcelanowej jedną kroplę badanego na srebro roztworu, dodać do niego 1 kroplę norm. HNO_3 i wreszcie 1 kroplę roztworu odczynnika. Zależnie od zawartości Ag utworzyć się może osad lub tylko plama czerwono-fioletowa. W razie obecności Hg lub Cu dodać HCl i NH_4Cl , a gdy są obecne Au, Pt lub Pd, dodać 10%-go roztworu KCN. W tym wypadku otrzyma się zabarwienie czerwone.



Zależnie od wartości pH zmienia się czułość odczynnika od $0,2 \gamma$ do $1,0 \gamma \text{ Hg}$, a granica stęż. waha się od $1 : 250.000$ do $1 : 50.000$.

Przygotowanie odczynnika. Rozpuścić $0,1 \text{ g}$ odczynnika w 10 ml 95%-go alkoholu etylowego.

Wykonanie reakcji. Umieścić na bibule albo na płytce porcelanowej jedną kroplę badanego roztworu, dodać 1 kroplę $\frac{n}{2}$ HNO_3 i kroplę odczynnika. W razie obecności Hg występuje fioletowe lub błękitne zabarwienie.

Dwufenylo-karbazyd jest również stosowany do wykrywania chromu po uprzednim przeprowadzeniu soli chromowej w chromian. Otrzymuje się wówczas w roztworze alkalicznym piękne niebieskawo-fioletowe zabarwienie.

Czułość reakcji = co najmniej 0.25 γ Cr; granica stęż. = 1:2000 tys.

Wykonanie reakcji. Umieścić jedną kroplę badanego roztworu na płytce porcelanowej, dodać kroplę stęż. wody bromowej, a następnie 2—3 krople 2n lugu potasowego, gdyż roztwór musi być alkaliczny. Starannie zamieszać przecikiem szklanym, dodać małej kryształik fenolu i wreszcie kroplę odczynnika. Zamieszać i dodawać małymi kroplami 2n-go H_2SO_4 aż zniknie czerwone zabarwienie. Wówczas, w przypadku obecności Cr, wystąpi niebieskawo-fioletowe zabarwienie.

$\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$ — *Pirogallol* 1, 2, 3. Stosowany jest do wykrywania Bi, ale tylko w nieobecności Sb. Reakcja bardzo czuła w roztworze ledwie kwaśnym.

W miarę potrzeby przygotowuje się 10%-wy wodny roztwór odczynnika.

Wykonanie reakcji. Do słabo zakwaszonego kwasem solnym lub azotowym badanego gorącego roztworu dodać w nadmiarze stęż. roztworu odczynnika. W razie obecności Bi tworzy się żółty osad $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_3\text{Bi}$.

$\text{NH}_2 - \text{CS} - \text{NH}_2$ — *Tiomocznik* jest również b. dobrym odczynnikiem do wykrywania Bi, ale przeszkadzają w tej reakcji Ag^+ , Hg^+ , Sb , Fe^{+++} i CrO_4^{--} .

Czułość reakcji w rozc. HNO_3 = 0,1 γ Bi; granica stęż. = 1 : 30.000.

Wykonanie reakcji. Przygotować 10%-wy wodny roztwór odczynnika. Badany roztwór zakwasić lekko kwasem azotowym, umieścić kroplę tego roztworu na bibule lub na białej płytce porcelanowej i dodać tiomocznika. W razie obecności Bi występuje intensywne żółte zabarwienie.

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{C} = \text{NOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ α -O. *Oksym benzoiny*, nazywany również „Cupron'em”, stosowany jest do wykrywania Cu^{++} i daje zielony osad związku $\text{Cu}(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N})_2$ nierozpuszczalnego w amoniaku. W razie obecności kationów strącających się pod wpływem amoniaku, należy uprzednio dodać winianu sodowo-potasowego. Czułość reakcji = 0,1 γ Cu; granica stęż. = 1 : 500.000.

Wykonanie reakcji. Przygotować 5%-wy roztwór odczynnika w 95%-wym alkoholu. — Obecność dużych ilości soli amonowych przeszkadza reakcji

i dlatego winny być one uprzednio usunięte przez wyprażenie substancji. Zmoczyć bibułę kilkoma kroplami słabo zakwaszonego badanego roztworu i dodać jedną kroplę odczynnika, a następnie potrzymać bibułę przez chwilę nad parami amoniaku. W razie obecności Cu^{++} otrzymuje się zielone zabarwienie.

$\text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{OH})\text{CH} = \text{NOH}$ (3.) *Oksym aldehydu salicylowego* również jest stosowany do wykrywania Cu^{++} . Daje on zielonawo-żółty osad dwuoksydu salicylowego miedzi $\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_2$ w roztworze kwasu octowego; osad ten jest jednak rozpuszczalny w kwasach mineralnych. Podobną reakcję dają również Au i Pd.

Wykonanie reakcji. Rozpuścić 1 g odczynnika w 5 ml alkoholu. Roztwór ten wlewać po kropli do gorącej wody o temperaturze nie wyższej niż 80°C . Mieszaninę dobrze wyklócić aż otrzyma się przezroczysty roztwór. Odsączyć od ewentualnego osadu.

Badany na miedź roztwór powinien być naprzód dokładnie zubożniony, a następnie zakwaszony kwasem octowym. Można go badać na bibule lub w mikroprobówce. Wziąć jedną lub kilka kropli badanego roztworu i dodać kroplę odczynnika; występujący żółto-zielony osad świadczy o obecności miedzi.

Czułość reakcji — $0,5 \gamma \text{ Cu}$; granica stęż. = $1 : 100.000$.

$\text{CO} < \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 & (4) & \text{Symetr. (4,4')} & \text{— dwunitro-} \\ \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 & (4') & \text{dwufenylo-karbazyd} \end{matrix}$

stosowany jest do wykrywania kadmu, dając z nim brunatny osad, który pod wpływem formaliny szybko przechodzi w osad zielono-niebieski. Obecność miedzi przeszkadza tej reakcji, ale można jeszcze wykryć $4 \gamma \text{ Cd}$ w obecności 400-krotnej ilości Cu. Czułość reakcji = $0,8 \gamma \text{ Cd}$; granica stęż. = $1 : 60.000$.

Wykonanie reakcji. Rozpuścić 0,1 g odczynnika w 100 ml alkoholu. Umieścić jedną kroplę badanego roztworu na płytce porcelanowej i zmieszać ją z jedną kroplą 10%-go roztworu NaOH i jedną kroplą 10%-go roztw. KCN. Następnie dodać jedną kroplę odczynnika i dwie krople formaliny. Zielono-niebieski osad stwierdza obecność Cd. Osad jest nieco maskowany tym, że sam odczynnik jest czerwony w roztworze alkalicznym, a pod wpływem formaliny zabarwia się na fioletowo. Dlatego przy małych ilościach kadmu wskazane jest w celu porównania wykonać ślepią próbę.

$[\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3)_2\text{O} \cdot (\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_4$ (4.) *Rodamina — B* czyli 3,6 — Bis (dwuetylo-amino)-fluoran, daje z Sb^{+++} fioletowe lub niebieskie zabarwienie. Podobną reakcję dają Hg, Tl, Au, MoO_4^{--} i WO_4^{--} w roztworach kwaśnych.

Wykonanie reakcji. Rozpuścić 10 mg rodaminy — B w 100 ml wody. Badany roztwór musi być mocno zakwaszony kwasem solnym, a celem przekształcenia Sb^{+++} w Sb^{++++} należy dodać $NaNO_2$ lub KNO_2 . We wgłębieniu płytki porcelanowej umieścić ok. 1 ml odczynnika i dodać jedną kroplę badanego roztworu. Lekkie czerwone zabarwienie odczynnika w obecności kationów Sb^{++++} przechodzi w kolor fioletowy lub nawet niebieski.

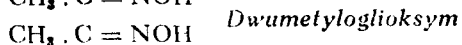
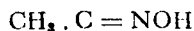
$C_{30}H_{32}N_8Cl$ Zieleni dwuazynowa — S jest barwnikiem otrzymanym przez połączenie dwuazo-safraniny z dwumetylo-aniliną. Jest ona stosowana do wykrywania Sn^{++} . Chlorek cynawy redukuje zieleni dwuazynową na czerwoną safraninę. Inne substancje redukujące, oprócz $TiCl_2$, nie dają podobnej reakcji. Odczynnik ten jest b. pożyteczny przy badaniu substancji zawierającej antymon obok cyny.

Czułość reakcji = 2 γ Sn; granica stęż. = 1 : 25.000.

Wykonanie reakcji. Rozpuścić 10 mg zieleni dwuazynowej w 100 ml wody. — Po rozpuszczeniu np. siarczku cyny w stęż. HCl należy do tego roztworu dodać kawałek drutu żelaznego, aby zredukować powstały ewentualnie $SnCl_4$. Jedną kroplę tego roztworu zmieszać we wgłębieniu płytki porcelanowej z 1 ml odczynnika. W razie obecności Sn^{++} kolor zmienia się od niebieskiego do fioletowego, a nawet do czerwonego.

$(C_5H_4N)_2$ (5.) — Dwupirydyli α, α' stosowany jest do wykrywania Fe^{++} , z którym tworzy ciemno-czerwony związek dwupirydyli żelazawego, rozpuszczalnego w kwasach mineralnych. Jednak obecność dużych ilości chlorków lub siarczanów zmniejsza rozpuszczalność tego związku i wówczas może się wytrącić z roztworu czerwony osad. Czułość reakcji = 0,03 γ Fe; granica stęż. = 1 : 1.666 tys.

Wykonanie reakcji. Rozpuścić 10 mg α, α' -dwupirydyli w 0,5 ml alkoholu lub 0,5 ml $\overset{n}{10}$ HCl. — Umieścić na płytce porcelanowej jedną kroplę zakwaszonego kwasem solnym badanego roztworu i dodać kroplę odczynnika. Ciemno-czerwone zabarwienie świadczy o obecności Fe^{++} .



stosowany jest do wykrywania jonów niklu i dwuwartościowego żelaza w środowisku amoniakalnym.

Należy się przede wszystkim upewnić, że Co i Cu są nieobecne, gdyż przeszkadzają w tej reakcji. Jony Fe^{+++} nie dają żadnego zabarwienia; natomiast w razie obecności niklu należy dodać roztworu KCN.

Czułość reakcji = 0,04 γ Fe; granica stęż. = 1 : 125.000.

= 0,16 γ Ni; granica stęż. = 1 : 300.000.

Wykonanie reakcji. Rozpuścić 0,1 g dwumetylogliksymu w 10 ml alkoholu. Przy wykrywaniu Fe^{2+} — Zmieszać jedną kroplę badanego roztworu z małym kryształkiem kwasu winowego i cyjanku potasu i dodać jedną kroplę odczynnika, a następnie dwie krople roztworu amoniaku. W razie obecności Fe^{2+} otrzymuje się czerwone zabarwienie, które jednak po pewnym czasie zanika wskutek utleniania się Fe^{2+} na Fe^{3+} . Przy wykrywaniu niklu nie należy dodawać roztworu KCN.

O ile jednak poszukiwany jest nikiel w obecności kobaltu, to należy badany roztwór potraktować nadmiarem stęż. roztworu KCN, po czym 10%-wym roztworem H_2O_2 , dzięki czemu utworzy się kobaltocyjanek potasu i sól zespolona cyjanku niklu i potasu. W celu rozłożenia zespolonej soli niklu należy dodać 40%-go roztworu formaliny, która nie ma wpływu na kobaltocyjanek potasowy. Teraz dopiero można dodać dwumetylogliksymu i trochę amoniaku. W razie obecności niklu tworzy się charakterystyczny jasno-czerwony osad.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{N} - (\text{NO}) - \text{O} - \text{NH}_4$. Sól amonowa *nitrozo-fenylhydroksyl-aminy* w roztworze kwasu solnego daje z Fe^{3+} czerwono-brunatny osad, który jest rozpuszczalny w eterze. Natomiast osad ten nie rozpuszcza się nawet w stężonym HCl w przeciwieństwie do odpowiednich soli chromu lub glinu.

Wykonanie reakcji. Rozpuścić 1 g odczynnika w 50 ml wody. Roztwór ten nie jest jednak trwały; aby zwiększyć jego trwałość, należy dodać do niego trochę węglanu amonu.

Do części badanego roztworu mocno zakwaszonej kwasem solnym dodać taką samą objętość odczynnika. Czerwono-brązowy osad rozpuszczalny w eterze wskazuje na obecność Fe^{3+} .

$\text{C}_9\text{H}_4\text{N}(\text{HSO}_3)\text{J}(\text{OH})$ (6.) *Kwas 7-jodo-8-hydroksychinolino-5-sulfonowy* daje w słabo-kwaśnych roztworach ($\text{pH} = 2,5$ do 3,0) zielone lub zielononiebieskie zabarwienie w obecności jonów Fe^{3+} . Jony żelazawe nie dają żadnej z tym odczynnikiem reakcji, natomiast obecność miedzi jest przeszkodą.

Czułość reakcji = 0,5 γ Fe; granica stężenia = 1 : 10.000 tys.

Wykonanie reakcji. Rozpuścić 20 mg odczynnika w 10 ml wody. Do kilku kropeł lekko zakwaszonego kwasem solnym badanego roztworu, umieszczonego w mikroprobówce dodać jedną kroplę odczynnika. W razie obecności jonów Fe^{3+} roztwór zabarwi się na kolor zielony lub zielononiebieskawy.

$(\text{COONH}_4)_3 \cdot (\text{C}_6\text{H}_3\text{OH})_2 \cdot \text{C} = \text{C}_6\text{H}_3 = \text{O}$ (7.) *Sól amonowa kwasu auryno-trójkarboksylowego*, mająca również nazwę „Aluminon“, jest barwnikiem i stosowana jest do wykrywania glinu, gdyż $\text{Al}(\text{OH})_3$ silnie wchłania w siebie ten barwnik i formuje z nim tzw. lak jasno czerwonego koloru.

Obecność dużej ilości fosforanu przeszkadza tej reakcji; przed jej wykonaniem należy jeszcze pozbyć się żelaza i chromu. Podobną łakę dają również sole berylu.

Wykonanie reakcji. Rozpuścić 10 mg odczynnika w 10 ml wody.

Rozpuścić otrzymany w toku analizy osad $\text{Al}(\text{OH})_3$ w 1 ml norm. HCl , dodać do tego 1 ml 3-normalnego roztworu octanu sodu i 1 ml przygotowanego 0,1%-go roztworu odczynnika. Skłócić i pozostawić mieszaninę na 5 minut, po czym dodać nadmiaru amoniakalnego roztworu węglanu amonu. W razie obecności glinu tworzy się piękny czerwony osad lub tylko zabarwienie roztworu.

$\text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{CO})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\text{SO}_3\text{Na}$ (8.) *Czerwień alizarynowa S*, czyli *sól sodowa kwasu 1,2-dwuhydroksyantrachinono-3-sulfonowego* daje ze związkami glinu w roztworach amoniakalnych czerwoną łakę, która znakomicie utrzymuje się w roztworach kwasu octowego.

Czułość reakcji = 0,7 γ Al; granica stężenia = 1 : 80.000.

Wykonanie reakcji. Rozpuścić 10 mg odczynnika w 10 ml wody.

Na białej porcelanowej płytce umieścić jedną kroplę badanego roztworu, uprzednio potraktowanego odpowiednią ilością ługu sodowego, aby utworzył się glinian sodu, i dodać do niej również jedną kroplę odczynnika, po czym dodawać po kropli kwasu octowego aż zniknie fioletowe zabarwienie; wówczas dodać jeszcze jedną kroplę kwasu w nadmiarze. Powstaje wówczas czerwony osad lub zabarwienie, które staje się coraz bardziej intensywne.

Jeżeli ilości glinu są bardzo małe, to należy zrobić ślepą próbę z użyciem do reakcji roztworem wodorotlenku sodu.

$\text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{CO})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2$ (9.) *Alizaryna* daje bardzo czułą reakcję ze związkami glinu, ale może być stosowana tylko wtedy, gdy roztwór badany wolny jest od wszystkich kationów grupy III i IV.

Czułość reakcji = 0,15 γ Al; granica stężenia = 1 : 333.000.

Wykonanie reakcji. Przygotować nasycony alkoholowy roztwór alizaryny i nasycić tym roztworem bibułę używaną do analizy ilościowej. Taką bibułę należy wysuszyć i suchą przechowywać w zamkniętym słoiku.

Na tak przygotowanej bibule umieszcza się jedną kroplę ledwie kwaśnego badanego roztworu i trzyma się nad wydzielającymi się parami amoniaku dotąd, aż ukaże się fioletowe zabarwienie, spowodowane alizarynianem amonu. Następnie wysuszyć bibułę w temp. ok. 100° C, aż zupełnie zniknie fioletowe zabarwienie wskutek rozkładu związku amonowego z alizaryną; w razie obecności glinu wystąpią na bibule czerwone plamy laki glinowej.

$\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO})\text{OH}$ (10.) α — *Nitrozo-* β — *naftol* jest bardzo czułym odczynnikiem stosowanym do wykrywania kobaltu.

W roztworach słabo zakwaszonych kwasem solnym otrzymuje się czerwono-brunatny osad soli kobaltowej.

Czułość reakcji = 0,05 γ Co; granica stężenia = 1 : 1.000 tys.

Wykonanie reakcji. 1 gram odczynnika rozpuścić w 50 ml lodowatego kwasu octowego, następnie dodać do tego roztworu 50 ml wody. Roztwór ten jednak nie jest trwały.

Wykrywanie kobaltu może być wykonane na bibule lub w mikroprobówce.

- a) jedną kroplę lekko zakwaszonego kwasem solnym badanego roztworu umieścić na bibule i dodać jedną kroplę odczynnika. W razie obecności kobaltu powstaje brunatna plama.
- b) kilka kropel badanego roztworu lekko zakwasić w mikroprobówce rozcieńczonym kwasem solnym i dodać do niego takąż objętość odczynnika. Powstający czerwono-brązowy osad można rozpuścić w czterochlorku węgla, przy czym otrzymany roztwór nabiera ciemno-czerwonego koloru, jak czerwone wino. Jeżeli jest podejrzewana obecność żelaza, to przed dodaniem odczynnika należy dodać do roztworu trochę fluorku sodu, aby zniweczyć wpływ żelaza.

$\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} = \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ (11.) *Para-nitrobenzeno-azo-rezorcyna* daje ze związkami magnezu niebieską ląkę. Odczynnik ten używany bywa w zwykłej analizie jakościowej. Wymaga jednak równolegle przeprowadzanej ślepej próby z odczynnikiem użytym w analizie, gdyż z nimi też otrzymuje się często niebieskie zabarwienie.

Czułość reakcji = 0,5 γ Mg; granica stężenia = 1 : 100.000.

Wykonanie reakcji. Rozpuścić 0,5 g odczynnika w 100 ml $\frac{n}{4}$ ługu sodowego. — Na białej płytce porcelanowej umieścić jedną kroplę badanego roztworu, uwolnionego uprzednio od soli amonowych i dodać 1 — 2 krople odczynnika. Do tego dodać jeszcze jedną kroplę norm. ługu sodowego, aby roztwór był mocno alkaliczny. W razie obecności magnezu wytwarza się niebieskie zabarwienie tj. fioletowa barwa odczynnika zmieni się na niebieską.

Stosowanie odczynników organicznych w analizie jakościowej do wykrywania drobnych ilości kationów jest celowe tylko wówczas, gdy zwracana jest szczególna uwaga na odczyn roztworu, w którym ma zajść reakcja użytych odczynników organicznych z odpowiednimi jonami nieorganicznymi. Naogół reakcje z odczynnikiem organicznym dają najlepsze wyniki przy wartościach pH bliskich wartości znamionujących roztwory obojętne, ale odczynniki zawierające grupy enolowe wymagają dla takich kationów jak Sb, Bi, Ge, Ti, których sole łatwo hydrolizują, środowiska kwaśnego tj. środowiska o niskich wartościach pH; natomiast kationy takie, jak Tl, Al, których sole nie tak łatwo ulegają hydrolizie, wymagają środowiska kwaśnego o wyższym wykładniku wodorowym pH. Takie kationy, jak Cu, Zn, Co, których sole jeszcze słabiej ulegają hydrolizie, mogą być wykrywane

za pomocą odczynników organicznych tego typu w roztworach obojętnych. Wreszcie takie kationy jak Ca, Sr, Mg dają organo-metaliczne związki nawet w roztworach silnie zasadowych. Z tego względu należy ściśle trzymać się przepisów, ustalających, jakim powinien być odczyn roztworu, aby użyty odczynnik mógł spełnić swoją rolę.

III. Oznaczanie kwasowości i zasadowości roztworów według skali wyrażanej symbolem pH.

Odczyn każdego roztworu wodnego może być ilościowo wyrażony albo za pomocą wartości stężenia jonów wodorowych (C_H^x) roztworu kwaśnego, albo za pomocą wartości stężenia jonów wodorotlenowych (C_{OH}^y) roztworu zasadowego. Jeżeli jednak weźmiemy pod uwagę, że stała elektrolitycznej dysocjacji wody wyraża się liczbą 10^{-14} równą iloczynowi stężeń jonów wodorowych i wodorotlenowych w czystej wodzie o temperaturze pokojowej, to możemy stąd wysnuć wniosek, że w roztworze np. zasadowym istnieją nie tylko jony OH' , ale również pewna minimalna ilość jonów H' , i że iloczyn stężeń tych jonów ($C_H' \times C_{OH}'$) jest zawsze bardzo bliski wartości 10^{-14} będącej iloczynem jonizacji wody: $C_H' \times C_{OH}' = 10^{-7} \times 10^{-7} = 10^{-14}$.

Z tego wynika, że niezależnie od tego, czy mamy do czynienia z roztworem kwaśnym, zasadowym, czy obojętnym, — zawsze odczyn jego może być oznaczony wartością stężenia molarnego jonów H' .

W ten sposób oznaczając, stężenie jonów H' w 1n roztworze HCl równałoby się $10^0 = 1$, gdyż stężenie jonów OH' byłoby najmniejsze z możliwych i równe 10^{-14} a iloczyn tych stężeń zawsze musi być równy 10^{-14} .

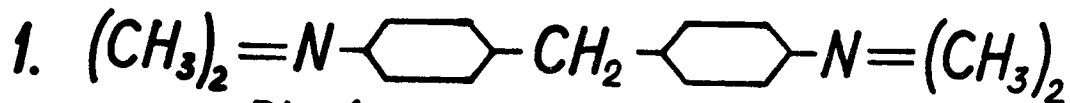
Z drugiej strony stężenie jonów H' w 1n roztworze NaOH równałoby się 10^{-14} gdyż osiągałoby w tym wypadku najmniejszą z możliwych wartości. Oznaczanie wartości stężeń jonów wodoru w tak szerokich granicach — od liczb całkowitych aż do ułamka 10^{-14} — okazało się niepraktyczne i dlatego przyjęto na wniosek Soerensena, zamiast oznaczania bezpośrednio stężenia jonów wodorowych, wyrażanie tej wartości za pomocą symbolu pH równego co-logarytmowi ich stężenia.

$$\text{colog } C_H' = -\log \cdot C_H' = \text{pH}$$

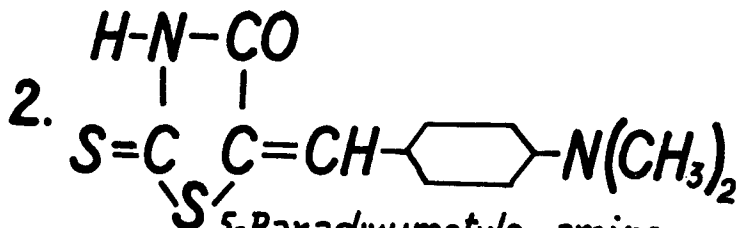
stąd
$$C_H' = 10^{-\text{pH}}$$

czyli symbol pH jest ujemnym logarytmem stężeń jonów wodorowych w elektrolitach. W chemicznie czystej wodzie w 22°C $c_H' = 10^{-7}$, a zatem dla czystej wody $\text{pH} = 7$.

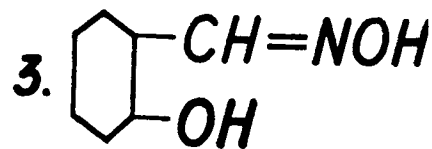
Wzory strukturalne odczynników organicznych stosowanych w analizie



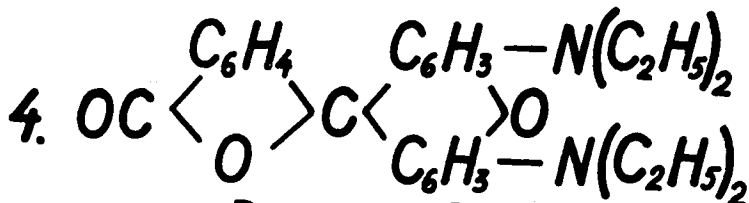
Bis-(dwumetyloamino)-dwufenylometan



*5-Paradwumetylo-amino-
-benzylideno-rodanina*



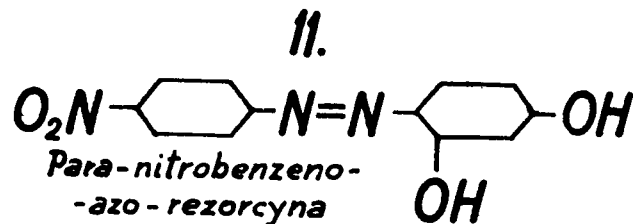
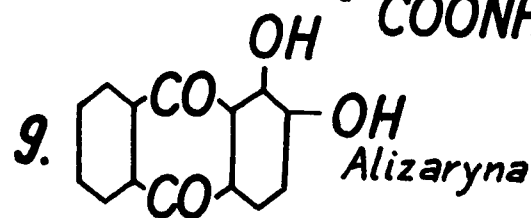
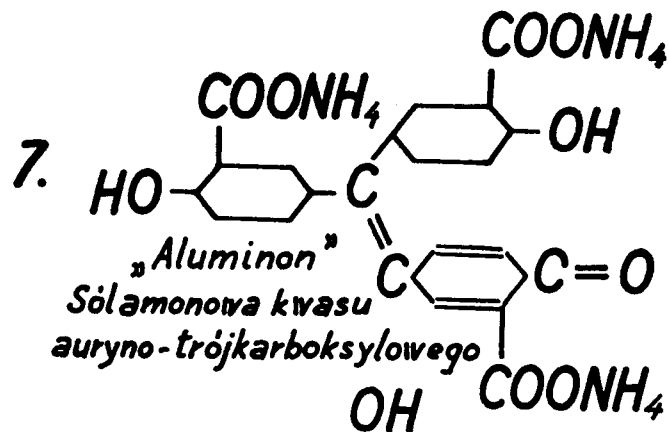
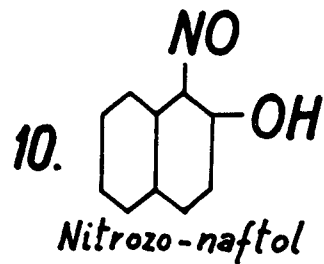
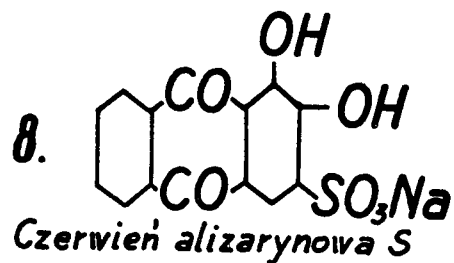
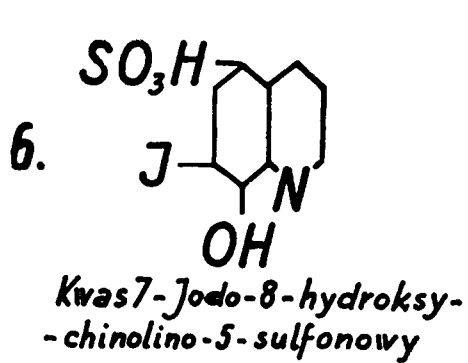
*Oksym aldehydu
salicylowego*



Rodamina-B



Dwupirydył α, α' .



**Tablica wartości wykładnika wodorowego pH
dla mocnych kwasów i zasad w różnych stopniach rozcieńczenia.**

dla roztworów HCl	C_{H^+}	pH	dla roztworów KOH	C_{OH^-}	C_{H^+}	pH
1n	10^0	0	1n	10^0	10^{-14}	14
0,1n	10^{-1}	1	0,1n	10^{-1}	10^{-13}	13
0,01n	10^{-2}	2	0,01n	10^{-2}	10^{-12}	12
0,001n	10^{-3}	3	0,001n	10^{-3}	10^{-11}	11
0,0001n	10^{-4}	4	0,0001n	10^{-4}	10^{-10}	10
0,00001n	10^{-5}	5	0,00001n	10^{-5}	10^{-9}	9
0,000001n	10^{-6}	6	0,000001n	10^{-6}	10^{-8}	8
0,0000001n	10^{-7}	7	0,0000001n	10^{-7}	10^{-7}	7

**Tablica oznaczeń odczynu roztworów
na podstawie wartości wykładnika wodorowego.**

Odczyn :	K w a ś n y	Obo- jętny	Z a s a d o w y
pH =	0, 1, 2, 3, 4, 5, 6,	7,	8, 9, 10, 11, 12, 13, 14.
C_{H^+} =	$10^0, 10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4}, 10^{-5}, 10^{-6}$	10^{-7}	$10^{-8}, 10^{-9}, 10^{-10}, 10^{-11}, 10^{-12}, 10^{-13}, 10^{-14}$
C_{OH^-} =	$10^{-14}, 10^{-13}, 10^{-12}, 10^{-11}, 10^{-10}, 10^{-9}, 10^{-8}$	10^{-7}	$10^{-6}, 10^{-5}, 10^{-4}, 10^{-3}, 10^{-2}, 10^{-1}, 10^0$

Jak widzimy z tej tablicy wykładnik wodorowy o wartościach

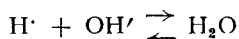
pH < 7 oznacza roztwory kwaśne,

pH = 7 oznacza roztwory obojętne,

pH > 7 oznacza roztwory zasadowe.

Wskaźniki.

Zadanie alkalimetrii i acydymetrii polega na oznaczeniu tego stanu, kiedy przereagowały równoważne ilości zasady i kwasu, w myśl równania:



Ponieważ przebieg reakcji zobojętniania zachodzi bez zmiany barwy, przeto osiągnięcie tego stanu równowagi chemicznej nie da się stwierdzić wzrokowo; dlatego też w tym dziale analizy objętościowej stosowane są wskaźniki, którymi są barwniki organiczne, które w dużym rozcieńczeniu wykazują mniej lub więcej wyraźną zmianę barwy w zależności od stężenia jonów wodorowych.

Wskaźniki używane w alkalimetrii i acydymetrii nie zmieniają swej barwy dokładnie na granicy przejścia odczynu roztworu od kwaśnego do za-

sadowego lub odwrotnie, ale dopiero wówczas, gdy stężenie jonów wodorowych czy wodorotlenowych lub, jak to wyżej wskazane, wykładnik wodorowy pH osiągnie odpowiednie wartości. Na podstawie dokładnych pomiarów można ustalić, w jakich granicach wartości pH zmieniają różne wskaźniki swoje barwy, jak to wykazuje niżej podana tablica.

Od dobrego wskaźnika wymaga się, aby:

1. zmiana barwy występowała ostro, to znaczy w wąskich granicach zmiany wartości pH (patrz tablica zmiany barw wskaźników przy różnych wartościach pH);
2. zmieniona barwa wyraźnie kontrastowała z pierwotną;
3. zmiana barwy następowała jak najbliżej granicy odpowiadającej stanowi stechiometrycznego zobojętnienia reagujących ciał.

Przy miareczkowaniu słabych kwasów mocnymi zasadami należy stosować wskaźniki, których zmiana barwy następuje przy $\text{pH} > 7$ (np. fenolofaleina — środowisko alkaliczne), zaś przy miareczkowaniu słabych zasad — wskaźniki, zmieniające barwę przy $\text{pH} < 7$ (środowisko kwaśne).

Dla mocnych kwasów i zasad najlepsze są wskaźniki, zmieniające barwę w granicach $\text{pH} > 3$ i $\text{pH} < 10$, tj. $3 < \text{pH} < 10$.

Skróty i uwagi do tabeli wskaźników

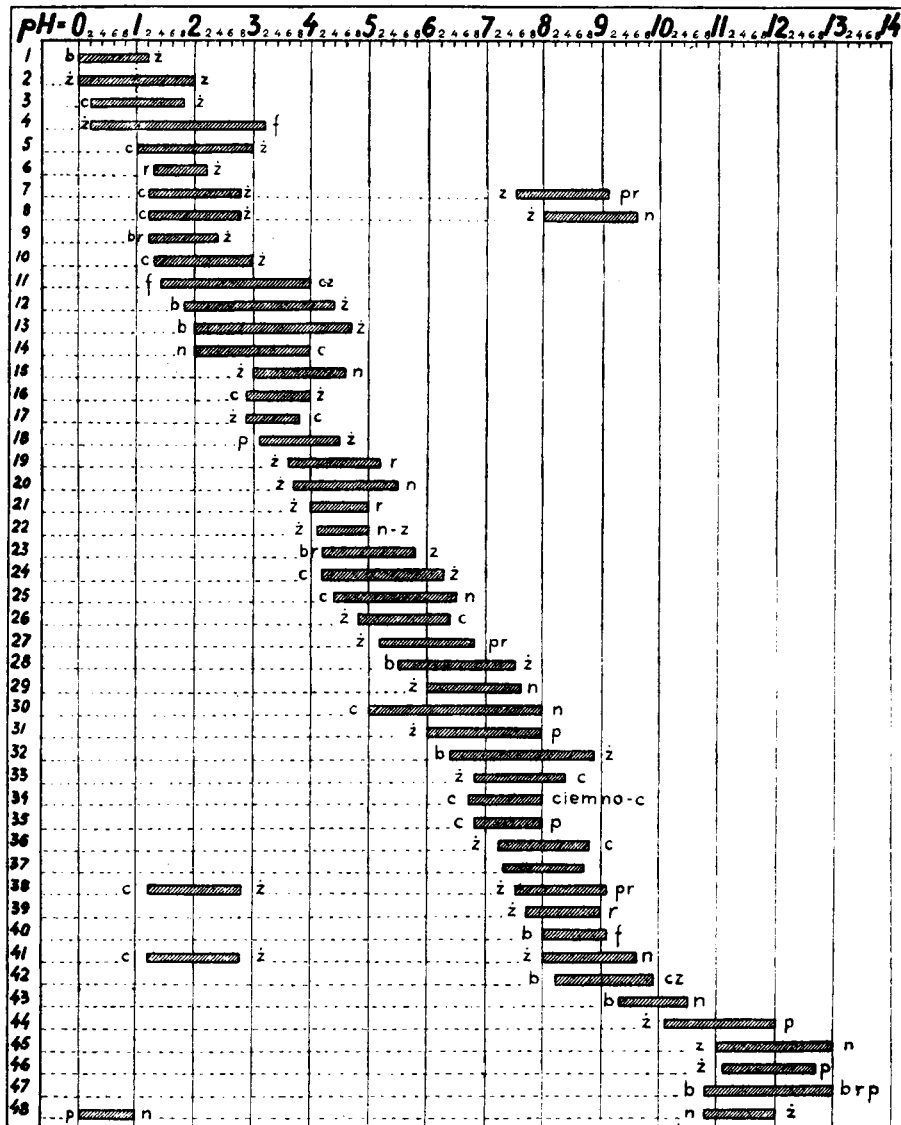
b — bezbarwny	f — fioletowy	r — różowy
br — brunatny	n — niebieski	z — zielony
c — czerwony	p — pomarańczowy	ż — żółty
cż — czerwono-żółty	pr — purpurowy	

Dla niektórych wskaźników podano w nawiasach ilość ich, potrzebną na 10 ml miareczkowanego roztworu. Pierwsza liczba podaje ilość kropeł (kr), a 2-ga liczba — stężenie wskaźnika w roztworze wodnym lub spirytusowym (sp.)

Tabela wskaźników.

1. Kwas pikrynowy
2. Zieleń malachitowa
3. Kwaśna czerwien krezolowa
4. Fiolet metylowy
5. Czerwien p-metylowa
6. Benzenoazodwufenylamina
7. Purpura m-krezolowa
8. Błękit tymolowy (1-2 kr.) (roz-
twór wodny 0,1% w spiryt. 20%)
9. Żółcień metanilowa (extra)
10. Tropeolina 00 (1 kr. 1% w wo-
dzie)
11. Benzopurpuryna 4B
12. 2,6 Dwunitrofenol (β) (1-2 kr.;
0,1% w 50% spiryt.)
13. 2,4 Dwunitrofenol (α)
14. Czerwien Kongo
15. Błękit bromo-fenolowy
16. Dwumetylo-amino-azo-benzen
17. Cztero-nitro-fenolo-sulfo-ftaleina
18. Oranż metylowy (1-2 kr.) (roz-
twór 0,1% w wodzie)
19. Czerwien alizarynowa S
20. Zieleń bromokrezolowa
21. Jodoeozyna
22. Sól sodowa fluoresceiny
23. 2,5 Dwunitrofenol (γ)
24. Czerwien metylowa (1 kr.; 0,2%
w 90% spiryt.)
25. Lakmoid (1 kr.; 0,5% w 90% spiryt.)
26. Czerwien chlorofenolowa (1 kr.;
0,1% w 20% spiryt.)
27. Purpura bromokrezolowa (1 kr.;
0,1% w 20% spiryt.)
28. p-Nitrofenol (1-5 kr.; 0,1% w wo-
dzie)
29. Błękit bromotymolowy (1 kr.;
0,1% w 20% spiryt.)
30. Azolitmina
31. Żółcień brylantowa
32. m-Nitrofenol
33. Czerwien fenolowa (1 kr.; 0,1%
w 20% spiryt.)
34. Kwas rozolowy
35. Czerwien obojętna
36. Czerwien krezolowa (0,1% w 20%
spiryt.)
37. α -Naftolofaleina (1-5 kr. 0,1%
w 70% spiryt.)
38. Purpura metakrezolowa
39. Tropeolina 000 (oranż II) (1 kr.;
0,1% w wodzie)
40. Czterobromo-fenolofaleina
41. Błękit tymolowy (1-5 kr.; 0,1%
w 20% spiryt.)
42. Fenolofaleina (1-5 kr.; 0,1% w
70% spiryt.)
43. Tymolofaleina (1 kr.; 0,1% w
90% spiryt.)
44. Żółcień alizarynowa R (1 kr.;
0,1% w wodzie)
45. Błękit alizarynowy S
46. Tropeolina 0 (1 kr.; 0,1% w wo-
dzie)
47. 2 : 4 : 6 Trójnitro-fenilo-metylo-
-nitroamina = Nitramina
48. Błękit krezyłowy.

Zmiana barwy wskaźników w granicach pH



IV. Analiza objętościowa.

Dział analizy ilościowej polegającej na oznaczaniu ilości badanej substancji za pomocą traktowania jej pewną określoną objętością roztworu odczynnika o znanym stężeniu molarnym czy równoważnikowym nazywa się analizą objętościową albo wolumetrią. Może ona być stosowana tylko do oznaczania ilościowego takich związków, których reakcje z odpowiednimi odczynnikami mają szybki przebieg. Warunkowi temu odpowiada większość substancji dobrze zjonizowanych. Ponad to roztwór badany musi być tak przyrządzony, aby każdorazowo jedna tylko substancja była w nim oznaczana i aby reagowała z odczynnikiem o znanym stężeniu (mianie) ściśle ilościowo stechiometrycznie według proporcji ilości równoważnych. Ponieważ w rzadkich tylko przypadkach substancje tutaj reagujące mają wystarczająco znamienne cechy fizyczne, na podstawie których możnaby rozpoznać teoretyczny koniec miareczkowania, czyli stan równoważny — w większości więc oznaczeń stosowane być muszą odpowiednie wskaźniki, które pod wpływem nadmiaru jonów odczynnika lub substancji badanej, albo też wskutek ich zaniku, zmieniają swą barwę lub dają zmętnienie. Jeżeli w pewnych przypadkach zastosowanie wskaźników nie pozwala na dokładne rozpoznanie końca miareczkowania, wówczas stosowane bywają elektroanalityczne metody miareczkowania, a mianowicie: potencjometryczne i konduktometryczne.

Analiza objętościowa odznacza się szybkością i prostotą wykonania oznaczeń; dlatego ma szerokie zastosowanie w analizie technicznej. Pozwala ona nieraz osiągnąć wyniki lepsze niż otrzymane metodami analizy wagowej, osiągając dokładność 0,1%, pod warunkiem skrupulatnego przygotowania roztworów mianowanych (odczynników) oraz dokładnych przyrządów mierniczych (kolb miarowych, pipet i biuret), a wreszcie dokładności w miareczkowaniu badanego roztworu.

Podstawą analizy objętościowej są różnego typu reakcje, z których jedne oparte są tylko na łączeniu się jonów bez zmiany wartościowości poszczególnych składników, podczas gdy w drugich zachodzi zmiana wartościowości niektórych pierwiastków, co jest zawsze związane z przemieszczeniem elektronów. Pierwszego typu reakcje stosowane są w acydymetrii i alkaliometrii oraz w metodach opartych na strącaniu osadów. Natomiast drugiego typu reakcje są podstawą metod opartych na utlenianiu i redukcji, jak to ma miejsce w nadmanganianometrii lub jodometrii. Procesy utleniające powodują zwiększenie wartościowości dodatniej atomów, tj. stratę przez nie elektronów, podczas gdy procesy redukcji polegają na wzbogaceniu atomów w elektrony.

Utlenianie jednej substancji możliwe jest tylko kosztem odtleniania drugiej.

Alkalimetria i acydymetria.

Zadaniem alkalimetrii lub acydymetrii jest oznaczanie ilości zasady za pomocą zobojętnienia jej odpowiednią objętością kwasu o znanym mianie, lub odwrotnie — oznaczanie ilości kwasu za pomocą mianowanego roztworu zasady. Ten stan równowagi wzajemnego zobojętnienia osiągany jest wówczas, gdy pH osiąga wartość 7. Ale jeżeli jedno z ciał reagujących jest słabo zdysocjowane, to tworząca się sól ulega do pewnego stopnia hydroлизie i wówczas, gdy układ osiąga stechiometrycznie stan równoważny, roztwór wykazuje odczyn bądź słabo kwaśny bądź słabo alkaliczny. W tych wypadkach wykładnik wodorowy pH odpowiadający stanowi zobojętnienia stechiometrycznego może być obliczony na podstawie stałej dysocjacji słabego kwasu lub słabej zasady dla danego stężenia ich roztworu, jak to będzie podane niżej.

Tabela wartości pH i stężenia jonów wodorowych $[H^+]$ podczas zobojętniania 100 ml n-HCl przez roztwór n-NaOH.

Stan roztworu	Stężenie jonów wodorowych $[H^+]$	Wartość pH
100 ml n-HCl	1	0
100 ml n-HCl+50 ml n-NaOH	$50 \times 1/150 = 3,33 \times 10^{-1}$	0,48
100 ml n-HCl+75 ml n-NaOH	$25 \times 1/175 = 1,43 \times 10^{-1}$	0,94
100 ml n-HCl+90 ml n-NaOH	$10 \times 1/190 = 5,27 \times 10^{-2}$	1,3
100 ml n-HCl+98 ml n-NaOH	$2 \times 1/198 = 1,01 \times 10^{-2}$	2,0
100 ml n-HCl+99 ml n-NaOH	$1 \times 1/199 = 5,03 \times 10^{-3}$	2,3
100 ml n-HCl+99,9 ml n-NaOH	$0,1 \times 1/199,9 = 5,01 \times 10^{-4}$	3,3
100 ml n-HCl+100 ml n-NaOH	$(H^+) = (OH^-) = 10^{-7}$	7
	(występuje przewaga jonów OH^-)	
100 ml n-HCl+100,1 ml n-NaOH	$(OH^-) = 0,1 \times 1/200,1 = 5,00 \times 10^{-4}$	10,7
100 ml n-HCl+101 ml n-NaOH	$(OH^-) = 1 \times 1/201 = 5,00 \times 10^{-3}$	11,7

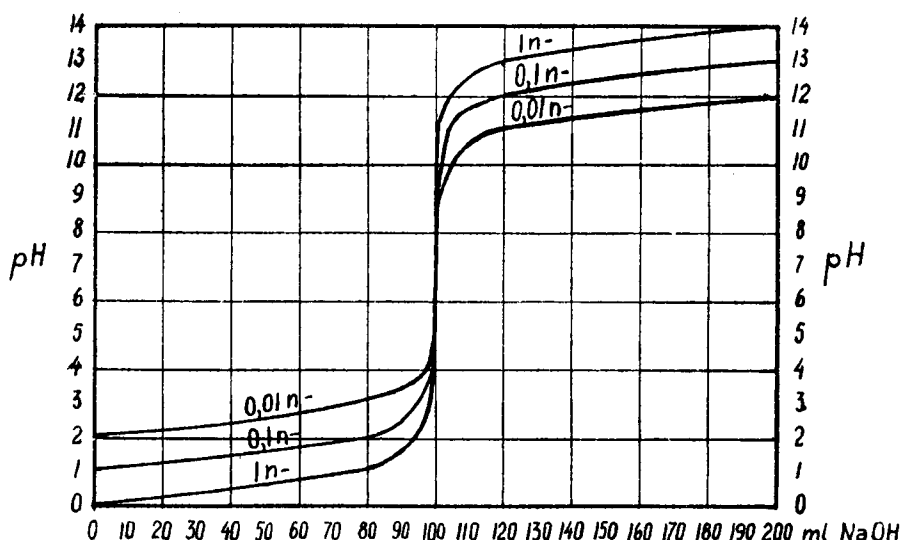
Jak to wykazują — wyżej podana tabela i wykres na str. 342 wartości pH wahają się w szerokich granicach w punktach najbliższych stanu zobojętnienia (od 5 do 9) przy minimalnym dodaniu zasady lub kwasu. Końcowy stan równowagi zależy jest od stężeń jonów wodoru, którym odpowiadają charakterystyczne wartości pH rozpoznawane przez zmianę barwy odpowiednich wskaźników.

Przed przystąpieniem do wykonywania jakiegokolwiek miareczkowania kwasów lub zasad należy zastanowić się, jaki wskaźnik winien być zastosowany do tego miareczkowania. Do miareczkowania mocnego kwasu, a więc dobrze zdysocjowanego, za pomocą mocnej zasady — mianowanego ługu sodowego lub potasowego — należy użyć wskaźnika, którego barwa ulega

zmianie przy wartościach pH bliskich 7. W praktyce można użyć, nie obawiając się popełnienia zbyt wydatnego błędu, wskaźników, których zmiana barwy następuje w granicach: $5 < \text{pH} < 9$. Gdy nie zależy na zbyt dużej dokładności, to można użyć wskaźników, które zmieniają barwę w granicach: $4 < \text{pH} < 10$.

Można tu najkorzystniej zastosować błękit bromotymolowy, który w roztworze kwaśnym jest koloru żółtego, a przy $\text{pH} = 7,4$ przyjmuje kolor zielono-niebieski.

Wykres zmiany wartości pH w czasie zobojętniania 100 ml kwasu solnego ługiem sodowym o tym samym mianie.



Do miareczkowania mocnej zasady mianowanym roztworem mocnego kwasu należy również użyć wskaźnika, zmieniającego barwę przy wartościach pH bliskich 7, chociaż nie obniżą dokładności miareczkowania wszelkie inne wskaźniki, zmieniające barwę w granicach: $5 < \text{pH} < 9$.

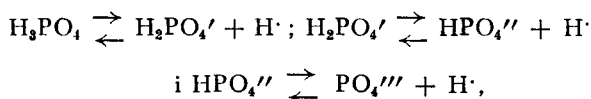
Najlepiej tutaj nadawać się będzie fenoloftaleina, mająca zabarwienie słabo-czerwone przy $\text{pH} = 8,4$, a odbarwiająca się zupełnie przy $\text{pH} = 8,2$. Stosując natomiast w tym wypadku błękit bromotymolowy, należy miareczkować aż do zmiany barwy niebieskiej na zielono-żółtą, co zachodzi przy $\text{pH} = 6,4$.

Przy miareczkowaniu słabych kwasów, jak np. kwas octowy lub kwas mrówkowy, należy stosować albo błękit bromotymolowy albo fenoloftaleinę.

Miareczkowanie słabych zasad powinno być dokonywane w obecności takich wskaźników, jak błękit bromotymolowy lub czerwień metylowa, ale postąpionoby błędnie, używając w tym przypadku fenoloftaleiny, gdyż ona odbarwia się już przy $\text{pH} = 8,2$.

Przy miareczkowaniu słabych kwasów wielozasadowych należy użyć różnych wskaźników zależnie od tego, jaki stopień dysocjacji elektrolitycznej tego kwasu brany jest w rachubę przy jego zobojętnianiu.

Gdy np. chodzi o zobojętnianie trójjasadowego kwasu ortofosforowego, który ulega trójstopniowej dysocjacji elektrolitycznej, mianowicie:



to do oznaczenia pierwszego stopnia kwasowości nadaje się znakomicie jako wskaźnik zielen bromokrezolowa, gdyż przy $\text{pH} = 4,1 - 99\%$ kwasu przekształcone już jest w jedno-sodowy (dwukwaśny) fosforan, a przy $\text{pH} = 5,1$ już zaczyna się tworzyć dwu-sodowy (jednokwaśny) fosforan Na_2HPO_4 , w ilości ok. 1% . Należy więc przerwać miareczkowanie w chwili, gdy wskaźnik zieleni bromokrezolowej ma odcień zielono-żółty, co odpowiada $\text{pH} = 4,4$ i utworzeniu się soli NaH_2PO_4 .

Do oznaczania kwasu fosforowego jako dwuzasadowego należy użyć tymoloftaleiny jako wskaźnika, gdyż przy wartościach $\text{pH} = \text{ok. } 10,0$ osiąga ona słabe zabarwienie niebieskie, a w tym momencie otrzymuje się dokładnie Na_2HPO_4 , natomiast przy dalszym miareczkowaniu aż do przybrania przez wskaźnik wyraźnie niebieskiej barwy, gdy $\text{pH} = 10,5$, już będzie w roztworze 1% soli Na_3PO_4 .

Przy miareczkowaniu kwasu orto-fosforowego do stopnia Na_2HPO_4 można też użyć mieszaniny wskaźników, składającej się z 2 cz. $0,1\%$ roztworu fenoloftaleiny w 50% -wym alkoholu i 1 cz. $0,1\%$ -go roztworu α — naftoloftaleiny w 50% -wym alkoholu. Wówczas zabarwienie przechodzi od różowego poprzez zielone do fioletowego przy $\text{pH} = 9,6$, a stan równoważny zobojętnienia dwuzasadowego kwasu odpowiada wartości $\text{pH} = 9,7$.

Według podręcznika analizy ilościowej prof. M. Struszyńskiego jest rzeczą wskazaną odmiareczkować kwas fosforowy początkowo w obecności oranżu metylowego lub żółcieni dwumetylowej, a następnie dodać tymoloftaleiny i miareczkować do zielonego zabarwienia.

Kwas fosforowy w trzecim stopniu swej dysocjacji nie może być miareczkowany bezpośrednio, gdyż zupełna jego jonizacja zachodzi dopiero w roztworach silnie zasadowych przekraczających $\text{pH} = 14$. Podobnie i kwas węglowy bezpośrednio miareczkować można tylko do połowy jego kwaso-

wości, gdyż powstający kwaśny węglan odpowiada wartości $\text{pH} = 8,35$; ten stan zobojętnienia może być rozpoznany wobec wskaźników typu fenoltaleiny lub błękitu tymolowego lub mieszaniny czerwieni krezolowej i błękitu tymolowego*).

Uzasadnienie teoretyczne stosowania różnych wskaźników.

Zależnie od temperatury, wykładniki pH wskaźników ulegają pokątnym zmianom i dlatego należy wszystkie miareczkowania wykonywać w jednokowej temperaturze np. „pokojoyej” tj. w granicach $20^\circ - 25^\circ \text{C}$. Stałe dysocjacji szczególnie słabych kwasów, zasad i wskaźników ulegają poważnym wahaniom pod wpływem alkoholu, w obecności którego błękit bromofenolowy zmienia nawet barwę.

Wszystkie te czynniki powodować mogą znaczne błędy w analizach.

Zmiana barwy wskaźnika zależy od pH roztworu w obecności w nim soli powstałej na skutek miareczkowania. Inna jest barwa wskaźnika w roztworach kwaśnych, a inna w zasadowych. Dokładność miareczkowania wymaga uchwycenia barwy przejściowej, odpowiadającej takiemu stanowi wskaźnika, kiedy połowa jego ilości zdysocjowana jest tak, jak w środowisku kwaśnym, a druga połowa tak, jak w środowisku zasadowym. Ten stan bowiem najbliższy jest takiemu stężeniu jonów wodorowych, a więc i takiej wartości pH jakie odpowiadają punktowi stechiometrycznego zobojętnienia.

Przy miareczkowaniu mocnym kwasem mocnej zasady lub odwrotnie stężenia (H^+) i (OH^-) w punkcie zobojętnienia są takie, jak w wodzie. Ale dla słabych kwasów lub zasad jest inaczej, gdyż tworzące się sole hydrolyzują i trzeba znaleźć, jakie stężenia jonów (H^+) lub (OH^-) odpowiadają — uwzględniając zjawisko hydrolizy — punktowi stechiometrycznego zobojętnienia. Mieszając ilości równoważne mocnego kwasu i słabej zasady albo słabego kwasu i mocnej zasady, sprawdzić można, że roztwory nie będą miały odczynu obojętnego, ale w pierwszym przypadku roztwór będzie miał odczyn kwaśny, a w drugim — zasadowy. Zależnie od stężenia jonów wodoru przy końcowym stanie równowagi należy stosować odpowiednie wskaźniki, czułe w odpowiednich granicach pH .

Działanie wskaźnika wyjaśnia stan równowagi, wytwarzający się w jego wodnym roztworze, a obliczony na podstawie prawa działania mas. Jeżeli wskaźnik jest bardzo słabym kwasem, bardzo słabo dysocjującym, o wzorze np. HR , to stałą jego dysocjacji K_{in} **) oblicza się z równania

$$K_{\text{in}} = \frac{(\text{H}^+) \times (\text{R}^-)}{(\text{HR})}$$

*) M. Struszyński. Analiza ilościowa, str. 196.

**) in = indykator, wskaźnik.

Gdy do tego roztworu wprowadzona zostanie choćby jedna kropla normalnego roztworu mocnego kwasu, to, na skutek pojawienia się w roztworze dużej ilości jonów wodorowych, dysocjacja wskaźnika zostanie wybitnie cofnięta. Wobec tego iloczyn licznika ogromnie się zmniejszy, natomiast wartość mianownika wzrośnie do tego stopnia, że w rezultacie K_{in} stanie się wartością zupełnie znikomą. Cechą charakterystyczną każdego wskaźnika jest to, przy jakim granicznym stężeniu (H^+) wskaźnik przyjmuje barwę właściwą roztworowi kwaśnemu.

Gdy natomiast wprowadzimy do wodnego roztworu wskaźnika choćby jedną kroplę normalnego roztworu mocnej zasady, to na skutek pojawienia się w roztworze dużej ilości jonów wodorotlenowych, zmniejszy się ogromnie stężenie jonów H^+ , ale wskutek jednocześnie posuwającej się dysocjacji cząsteczek HR i ich ilość zmniejszy się znacznie, podczas gdy ilość anionów R' stanie się prawie równa początkowemu stężeniu (przed waniem ładu) cząsteczek HR. Na podstawie tych danych można ustalić graniczne barwy wskaźnika dla odpowiednich wartości stężeń H^+ , mając na uwadze, że w wodzie

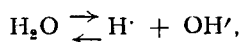
$$(H^+) \times (OH^-) = 10^{-14}$$

Graniczne barwy wskaźników dają się przeważnie zauważyć, gdy stosunek stężeń przechodzi od wartości $\frac{(R')}{(HR)} \leq 0,1$ do wartości $\frac{(R')}{(HR)} \geq 10$. Przy wartościach pośrednich występują zabarwienia odpowiadające mieszaninie barw krańcowych. Z równania $\frac{(H^+) \times (R')}{(HR)} = K_{in}$ wynika, że gdy $\frac{(R')}{(HR)} \leq 0,1$ to i $\frac{K_{in}}{(H^+)} \leq 0,1$ a stąd $(H^+) \geq 10 K_{in}$ — w roztworach kwaśnych. Gdy zaś $\frac{(R')}{(HR)} \geq 10$ to i $\frac{K_{in}}{(H^+)} \geq 10$, a stąd $(H^+) \leq 0,1 K_{in}$ — w roztworach alkalicznych.

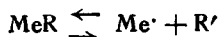
Ponieważ $-\lg(H^+) = pH$, więc z wyżej podanych równań wynika, że $pH = pK_{in} \pm 1$, gdzie $pK_{in} = -\lg K_{in}$.

Z tego widać, że dostrzegalna okiem zmiana barwy wskaźników waha się w granicach dwóch jednostek pH.

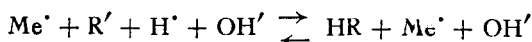
Sole utworzone przy miareczkowaniu mocnych kwasów mocnymi zasadami lub odwrotnie nie powodują naruszenia stanu równowagi jonizacji wody,



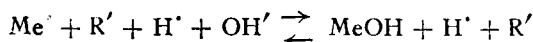
natomiast sole, pochodzące od słabych kwasów i mocnych zasad jak np. octan sodu, w roztworze wodnym są całkowicie zdysocjowane na jony:



które, spotykając się ze słabą jonizacją wody, ale wystarczającą na to, aby jony wodoru połączyły się z jonami R' słabo dysocjującego kwasu, wytwarzają niedysocjowane cząsteczki HR. Skutkiem tego w roztworze powstaje przewaga jonów OH', i odczyn roztworu jest zasadowy, w myśl równania:

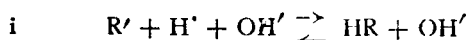
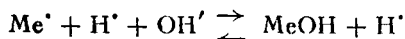


Sole uformowane przy miareczkowaniu słabych zasad mocnymi kwasami, (jak np. chlorek amonu), dysocjując w wodzie, wchodzi w reakcję z jonami wody:



w tym przypadku w roztworze zostaje przewaga jonów H' i odczyn roztworu jest kwaśny.

Sole pochodzące od słabych zasad i słabych kwasów w roztworach wodnych ulegają hydrolizie, dając jednocześnie takie wyniki



Tutaj odczyn roztworu zależeć będzie od stosunku stałych dysocjacji kwasu i zasady: jeżeli $K_a > K_b$, to odczyn roztworu będzie kwaśny, a jeżeli $K_a < K_b$, to odczyn roztworu będzie zasadowy.

Stała dysocjacji kwasu: $K_a = \frac{(\text{H}') \times (\text{R}')}{(\text{HR})}$

Stała dysocjacji zasady: $K_b = \frac{(\text{Me}') \times (\text{OH}')}{(\text{MeOH})}$

Stała hydrolizy:
dla mocnych kwasów i słabych zasad $K_h = \frac{(\text{H}') \times (\text{MeOH})}{(\text{Me}')}$

Stała hydrolizy:
dla słabych kwasów i mocnych zasad $K_h = \frac{(\text{OH}') \times (\text{HR})}{(\text{R}')}$

Stała dysocjacji wody: $K_w = \frac{(\text{H}') \times (\text{OH}')}{(\text{H}_2\text{O})}$

ale ponieważ przyjąć można $(\text{H}_2\text{O}) = \text{const.}$, więc $K_w = (\text{H}') \times (\text{OH}') = 1,0 \times 10^{-14} = 10^{-14}$.

Z powyższego wynika, że $K_h = \frac{K_w}{K_a}$ lub $K_h = \frac{K_w}{K_b}$

Znając te zależności można obliczyć, jakie jest stężenie jonów wodorowych w zhydrolizowanej soli, pochodzącej:

- 1) od słabego kwasu i mocnej zasady i
- 2) od mocnego kwasu i słabej zasady.

P r z y p a d e k 1. Jeżeli x = stopniowi hydrolizy soli, wyrażonemu w molach lub równoważnikach gramowych, to stężenie niezhydrolizowanej soli odpowiadające $(R') = (1-x)v$

natomiast gdy $(HR) = x/v$ i $(OH') = x/v$;

$$\text{wówczas stała hydrolizy } K_h = \frac{(OH') \times (HR)}{(R')} = \frac{x/v \times x/v}{(1-x)/v}$$

$$\text{ale } K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{x^2}{(1-x)v}$$

znając $K_w = 10^{-14}$ i K_a (podane w tabeli poniżej) można obliczyć stopień hydrolizy soli, rozwiązując równanie kwadratowe względem x .

Ponieważ $(OH') = (HR)$, a $(R') \approx$ stężenie soli $\approx c$

$$\text{więc } \frac{(OH')^2}{c} = \frac{K_w}{K_a}, \text{ skąd } (OH') = \sqrt{c \times K_w / K_a};$$

$$\text{zaś } (H') = \frac{K_w}{(OH')} = \frac{K_w}{\sqrt{c \times K_w / K_a}} \quad (H') = \sqrt{K_w \times K_a / c}$$

stężenie jonów wodorowych
w zhydrolizowanej soli.

$$\log (H') = \frac{1}{2} \log K_w + \frac{1}{2} \log K_a - \frac{1}{2} \log c$$

$$- \log (H') = - \frac{1}{2} \log K_w - \frac{1}{2} \log K_a + \frac{1}{2} \log c$$

$$- \log (H') = \text{pH}; \quad - \log K_w = \text{p}K_w; \quad - \log K_a = \text{p}K_a$$

a więc

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_w + \frac{1}{2} \text{p}K_a + \frac{1}{2} \log c$$

temu się równa wykładnik wodorowy w solach zhydrolizowanych, powstałych ze słabych kwasów i mocnych zasad.

P r z y p a d e k 2.

Analogicznie oblicza się stężenie jonów wodoru i wykładnik wodorowy w solach zhydrolizowanych, powstałych ze słabych zasad i mocnych kwasów.

$$K_h = \frac{(H') \times (MeOH)}{(Me')} = \frac{(H')^2}{c} = \frac{K_w}{K_b},$$

tak możemy napisać, gdyż $(MeOH) = (H')$, a $(Me') \approx c$ t.j. stężeniu soli w roztworze.

Z wyżej wymienionego równania, wyrażającego wartość stałej hydrolizy K_h można obliczyć stężenie jonów wodoru w tym roztworze soli i wykładnik wodorowy.

$$(H') = \sqrt{c \times K_w / K_b}$$

$$\text{i stąd wywodzi się } \text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_w - \frac{1}{2} \text{p}K_b - \frac{1}{2} \log c$$

Podobnie wyprowadza się wartości stężenia jonów wodoru i wykładniki wodorowe:

1) Dla słabych kwasów

$$\text{stała dysocjacji elektrolitycznej } K_a = \frac{(H') \times (R')}{(HR)} \approx \frac{(H') \times (R')}{c}$$

$$\text{ponieważ } (H') = (R') \text{ więc } K_a = \frac{(H')^2}{c}$$

$$(H') = \sqrt{K_a \times c} \quad \text{ i } \quad \text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \lg c$$

Ponieważ dla 1-normalnego roztworu $c = 1 \text{ mol/l}$ $\text{litr} = 1$, więc $\lg c = \lg 1 = 0$,

$$\text{wówczas } \text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_a,$$

tj. wykładnik wodorowy równa się połowie wykładnika mocy kwasu.

Dla roztworu 0,1 n — słabego kwasu $\frac{1}{2} \lg c = \frac{1}{2} \lg 0,1 = -0,5$, wobec

tego $\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_a - (-0,5) = \frac{1}{2} \text{p}K_a + 0,5$, a dla roztworu 0,01 normalnego $\frac{1}{2} \lg c = \frac{1}{2} \lg 0,01 = -1$,

$$\text{a wówczas } \text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_a - (-1) = \frac{1}{2} \text{p}K_a + 1.$$

2) Dla słabych zasad stała dysocjacji elektrolitycznej K_b

$$K_b = \frac{(Me') \times (OH')}{(MeOH)} = \frac{(Me') \times (OH')}{c};$$

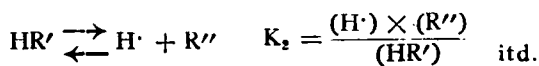
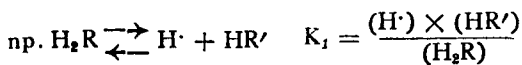
$$\text{ponieważ } (Me') = (OH'), \text{ więc } K_b = \frac{(OH')^2}{c},$$

$$(OH') = \sqrt{K_b \times c} \quad \text{ i } \quad \text{pOH} = \frac{1}{2} \text{p}K_b - \frac{1}{2} \lg c$$

ale ponieważ $\text{pH} + \text{pOH} = 14,0$ więc $\text{pH} = 14,0 - \text{pOH}$; wstawiając wartość pOH dla słabych zasad, otrzymamy

$$\text{pH} = 14,0 - \frac{1}{2} \text{p}K_b + \frac{1}{2} \lg c$$

3) Dla kwasów wielozasadowych, ulegających stopniowej dysocjacji, stałe ich dysocjacji stopniowo maleją $K_1 > K_2 > K_3$ itd.,



Przykłady.

1. Obliczyć pH dla $(H^+) = 4,0 \times 10^{-5}$

$$\log (H^+) = \log (4,0 \times 10^{-5}) = \overline{5},602 = 0,602 - 5 = -4,398$$

$$-\log (H^+) = pH = pH = -(-4,398) = 4,398$$

2. Obliczyć stężenie (H^+) odpowiadające $pH = 5,643$.

$$pH = -\log (H^+) = 5,643 \text{ to } \log (H^+) = -5,643$$

ale przy logarytmowaniu mantyssa zawsze jest dodatnia, a więc tę ujemną liczbę należy przekształcić, aby tylko cecha była ujemna.

$\log (H^+) = 6,357$; z tablic logarytmicznych znajdujemy, że $0,357 = \log 2,28$, więc $6,357 = \log 2,28 \times 10^{-6}$,

a więc $(H^+) = 2,28 \times 10^{-6}$.

3. Obliczyć pH 0,01 normalnego roztworu kwasu octowego, którego stopień dysocjacji = 12,5%.

$$(H^+) = 0,01 \times 0,125 = 1,25 \times 10^{-3}; \log (H^+) = \log (1,25 \times 10^{-3}) = 3,097$$

$$-\log (H^+) = pH; pH = -(3 + 0,097) = 2,903.$$

4. Obliczyć: a) stałą hydrolizy, b) stopień hydrolizy i c) wykładnik wodorowy w 0,01 normalnym roztworze octanu sodu o temperaturze pokojowej.

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{1,82 \times 10^{-5}} = 5,5 \times 10^{-10}$$

Z poprzednio podanych obliczeń wiadomo, że $K_h = \frac{x^2}{(1-x)v}$

$$\frac{x^2}{(1-x)v} = 5,5 \times 10^{-10}; \text{rozwiązując to równanie kwadratowe}$$

otrzyma się stopień hydrolizy $x = 2,35 \times 10^{-6}$ dla roztworu 0,01n tej soli.

Wreszcie wykładnik wodorowy $pH = \frac{1}{2} pK_w + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \log c$

$$-\frac{1}{2} pK_w = \frac{14}{2} = 7; \frac{1}{2} pK_a = \frac{4,75}{2} = 2,37; \frac{1}{2} \log c = \frac{1}{2} (-2)$$

a więc $pH = 7 + 2,37 - 1 = 8,37$.

5. Obliczyć wykładnik wodorowy pH roztworu 0,02n $-NH_4Cl$.

$$pH = \frac{1}{2} pK_w - \frac{1}{2} pK_b - \frac{1}{2} \log c$$

$$\frac{1}{2} pK_w = \frac{14}{2} = 7; \frac{1}{2} pK_b = \frac{4,74}{2} = 2,37; \frac{1}{2} \log c = \frac{1}{2} (-1,70)$$

$$pH = 7,0 - 2,37 + 0,85 = 5,48.$$

6. Przy obliczaniu pH roztworu słabego kwasu w obecności jego soli można przyjąć w przybliżeniu $(HR) = c$, a $(R') = S$ (S - stężenie)

$$\text{wówczas } K_a = \frac{(H^+) \times S}{c} \text{ a } (H^+) = K_a \frac{c}{S}$$

$pH = pK_a - \log \frac{c}{S}$; jeżeli $c = S$ tj. są w ilościach równoważnych,

to $pH = pK_a$, gdyż $\log 1 = 0$.

Tego rodzaju roztwory nazywają się roztworami buforowymi, gdyż nawet duże różnice w stężeniach obu składników nie powodują dużych zmian w stężeniu jonów wodorowych.

Gdy np. $\frac{c}{S} = 10$, to $pH = pK_a - 1$; a gdy $\frac{c}{S} = 0,1$, to $pH = pK_a + 1$

Tabela stałych dysocjacji i ich wykładników w $t^0 = 20^0 - 25^0$ C

K w a s ó w			Z a s a d		
Nazwa kwasu	K_a	$pK_a = -\log K_a$	Nazwa zasady	K_b	$pK_b = -\log K_b$
Azotawy	$4,3 \times 10^{-4}$	3,36	Amoniak	$1,8 \times 10^{-5}$	4,74
Benzoesowy	$6,4 \times 10^{-5}$	4,18	Anilina	$4,0 \times 10^{-10}$	9,40
Borowy	$K_1 5,9 \times 10^{-10}$	9,23	Etyloamina	$4,6 \times 10^{-4}$	3,34
Cyjanowodorowy	$7,2 \times 10^{-10}$	9,14	Dwumetyloamina	$5,2 \times 10^{-4}$	3,28
Cytrynowy	$K_1 9,2 \times 10^{-4}$	3,04	Trójmetyloamina	$5,4 \times 10^{-4}$	3,26
	$K_2 2,7 \times 10^{-5}$	4,57			
	$K_3 1,4 \times 10^{-6}$	5,78	Woda wapienna	$K_2 3,1 \times 10^{-2}$	1,51
Fosforowy	$K_1 7,5 \times 10^{-3}$	2,12	Woda barytowa	$K_2 2,3 \times 10^{-1}$	0,64
	$K_2 6,2 \times 10^{-8}$	7,21	Piperydyna	$1,3 \times 10^{-3}$	2,88
	$K_3 5,0 \times 10^{-13}$	12,30	Metyloamina	$4,4 \times 10^{-4}$	3,36
Fenylloctowy	$4,9 \times 10^{-5}$	4,30	Chinolina	$6,0 \times 10^{-10}$	9,22
o-Ftalowy	$K_1 1,2 \times 10^{-3}$	2,92	Hydrazyna	$3,0 \times 10^{-6}$	5,52
	$K_2 1,0 \times 10^{-5}$	5,00	Hydrochinon	$4,7 \times 10^{-6}$	5,33
Mrówkowy	$1,8 \times 10^{-4}$	3,72	Piperazyna	$K_1 6,4 \times 10^{-5}$	4,19
Octowy	$1,82 \times 10^{-5}$	4,75	Piperazyna	$K_2 3,7 \times 10^{-9}$	8,43
Siarkowy	$K_2 1,15 \times 10^{-2}$	1,94			
Siarkawy	$K_1 1,7 \times 10^{-2}$	1,77			
	$K_2 1,0 \times 10^{-7}$	7,00			
Szczawiowy	$K_1 5,9 \times 10^{-2}$	1,23			
	$K_2 6,4 \times 10^{-5}$	4,19			
Siarkowodorowy	$K_1 9,1 \times 10^{-8}$	7,04			
	$K_2 1,2 \times 10^{-15}$	14,92			
Węglowy	$K_1 4,3 \times 10^{-7}$	6,37			
	$K_2 5,6 \times 10^{-11}$	10,25			

Roztwory mianowane kwasów i zasad.

Najczęściej stosowanymi w analizie technicznej tego działu roztworami mianowanymi są *kwas solny* i *ług sodowy*, a gdy stężenie ich odpowiada zawartości jednego gramorównoważnika chemicznego na jeden litr roztworu, to noszą one nazwę roztworów *normalnych*. Rzadziej bywają stosowane w analizie roztwory mianowane o większym stężeniu, np. 2-normalne, częściej natomiast — roztwory zawierające dziesiętne części równoważników, a więc:

0,5-normalne, 0,2-normalne i 0,1-normalne, a w analizach bardzo precyzyjnych nawet i 0,001-normalne.

W skrócie oznacza się je: 1n-; 0,5n-; 0,2n-; 0,1n-; 0,001n- itp. Miano kwasu czy ługu używanego do analizy winno być ściśle oznaczone wg. wyżej wymienionej skali ze względów praktycznych, aby nie potrzebna było wprowadzać przy miareczkowaniu badanych roztworów odpowiednich mnożników.

Używane w alkalimetrii i acydymetrii roztwory zawierają w objętości jednego litra następujące ilości równoważne:

Odczynnik	1n-	0,2n -	0,1n -
HCl	36,468 g	7,294 g	3,647 g
H ₂ SO ₄	49,038 g	9,808 g	4,904 g
(COOH) ₂ ·2H ₂ O	63,024 g	12,604 g	6,302 g
NaOH	40,008 g	8,002 g	4,001 g
KOH	56,104 g	11,221 g	5,611 g
NH ₄ OH	17,034 g	3,407 g	1,704 g
Ba(OH) ₂ ·8H ₂ O	157,758 g	31,550 g	15,775 g
Na ₂ CO ₃	53,005 g	10,600 g	5,300 g
Na ₂ C ₂ O ₄	67,000 g	13,400 g	6,700 g
KH(JO ₃) ₂	389,970 g	77,994 g	38,997 g

Przyrządzanie roztworów normalnych.

Produktem wyjściowym dla sporządzenia 1n — HCl służy chemicznie czysty stężony roztwór HCl o gęstości = 1,19.

Równoważnik chemiczny gramowy tego kwasu mieści się w objętości 82,3 ml. Należy w praktyce wziąć trochę większą objętość 83—84 ml odmierzoną w cylindrze kalibrowanym i przelać ten kwas do litrowej kolby

mierniczej, spłukując dokładnie cylinder wodą destylowaną i dolewając ją do kolby prawie do kreski. Po kilku godzinach, gdy temperatura roztworu zrówna się z temperaturą pokojową, należy dopełnić roztwór wodą dokładnie do objętości jednego litra. Teraz należy ściśle nastawić miano tego kwasu na węglan sodowy, który powinien być chemicznie czysty (pro analysis) i nie powinien zawierać Cl' , SO_4'' , K' i NaOH . Sprawdzony pod tym względem Na_2CO_3 należy suszyć w piecyku w ciągu 30 minut w temperaturze 230°C , a następnie w ciągu ok. 1 godziny w temperaturze 270°C do 300°C , przy czym dwa następujące po sobie ważenia powinny dać jednakowe wyniki. Teraz odważa się w zupełnie suchej czystej kolbce ok. 2–2,5 g sody, rozpuszcza się tę ilość w 25–30 ml wody destylowanej i miareczkuje się ten roztwór sody przedtem przyrządzonym kwasem solnym w obecności oranżu metylowego jako wskaźnika. Przy przygotowaniu 0,1 n — HCl odważa się dziesięć razy mniejszą ilość sody i miareczkuje ją również około 10-krotnie rozcieńczonym kwasem, dodaje się jako wskaźnik fenoloftaleinę i miareczkuje aż do odbarwienia cieczy*). Nastawianie miana kwasu solnego może być też wykonane na boraks, na kwaśny węglan potasowy, na szczawian sodowy albo metodą jodometryczną*). W każdym razie miano kwasu solnego musi być ustalone na podstawie przynajmniej trzykrotnego miareczkowania trzech oddzielnych odważek sody lub innej wyżej podanej substancji.

1n — roztwór ługu sodowego przygotowuje się, odważając ok. 42 — 43 g NaOH chemicznie czystego. Ponieważ NaOH zawsze jest zanieczyszczony choćby na powierzchni przez Na_2CO_3 wskutek pochłonięcia CO_2 z powietrza, więc należy odważoną porcję NaOH szybko opłukać wolną od CO_2 wodą destylowaną, rozpuścić w tej wodzie, następnie stężony roztwór przelać do jednolitrowej kolby mierniczej i uzupełnić wodą aż do kreski. Zazwyczaj roztwór tak przygotowany ma stężenie większe niż 1n — i należy miano jego sprawdzić, miareczkując go uprzednio przygotowanym kwasem solnym o ustalonym mianie.

Miareczkowanie należy wykonać wobec oranżu metylowego. Przy przygotowaniu mniej stężonego ługu np. 0,1 n — można użyć fenoloftaleiny jako wskaźnika, przy czym należy pamiętać, że zawsze z reguły należy w obecności fenoloftaleiny miareczkować ług kwasem, a nie odwrotnie. Jeżeli w ługu sodowym jest Na_2CO_3 , to odbarwiony przy miareczkowaniu kwasem roztwór po podgrzaniu zabarwia się na różowo i wówczas należy dodać kwasu aż do odbarwienia i znowu powtarzać podgrzewanie i miareczkowanie kwasem aż do trwałego odbarwienia.

Miareczkując kwasem wobec oranżu metylowego aż do zabarwienia czerwonego tj. do stanu $\text{pH} = 3\text{--}4,4$, zużywa się za dużo kwasu w stosunku

*) Szczegółowy opis — patrz: „Analiza ilościowa i techniczna — M. Strużyński

do stechiometrycznie obliczonej ilości, a gdy miareczkuje się ługiem wobec oranżu metylowego, to znów zużywa się za mało ługu, albowiem już w wodzie oranż metylowy staje się żółty. Aby uniknąć błędu, należy dokonać miareczkowania sprawdzającego na roztworach o takich samych w przybliżeniu stężeniach, ale o ściśle znanych mianach. i ustalić w ten sposób odcień barwy oranżu metylowego, gdy działają ilości równoważne kwasu i zasady. Tak przeprowadzona poprawka pozwala ustalić tzw. miano bezwzględne. Oczywiście dla każdego wskaźnika należy ustalić odcień barwy odpowiadający końcowemu stanowi równowagi.

Jeżeli przygotowywany roztwór ługu ma służyć do miareczkowania słabych kwasów, to lepiej jego miano nastawiać w stosunku do jakiegoś słabego kwasu organicznego, jakimi są np. kwas benzoesowy lub kwas ftalowy, albo też kwaśny ftalan potasu. Nastawianie miana w stosunku do tych substancji z tego względu jeszcze jest dogodnie, że łatwo je otrzymać w stanie wielkiej czystości, przekraczającej nawet 99,9% czystego związku. Nie należy nigdy przygotowywać dużych ilości roztworu NaOH, gdyż miano jego szybko ulega zmianom wskutek pochłaniania CO_2 z powietrza i reagowania ze szkłem.

Z tego też powodu należy roztwory NaOH przechowywać w butlach ze szkła odpornego, np. ze szkła jenajskiego lub Pyrex, albo też w naczyniach wewnątrz powlekanych parafiną lub cerezyną lub specjalną masą zwaną w Anglii „Thermoprene”.

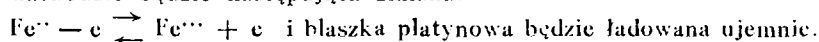
Nastawianie ługu może być więc dokonywane:
na mianowany dokładnie kwas solny, na kwas ftalowy, na kwas o-chloro-benzoesowy, na kwaśny ftalan potasu i na kwas szczawiowy.

Metody objętościowe, oparte na utlenianiu i redukcji.

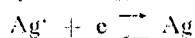
Jak już było powiedziane we wstępie do analizy objętościowej reakcje stosowane w oksydymetrii oparte są na zmianie wartościowości niektórych pierwiastków biorących czynny udział w tych reakcjach. Zjawisku odtleniania (redukcji) towarzyszy zawsze wzbogacenie atomów w elektrony przy jednoczesnym zubożeniu w elektrony innych atomów, które ulegają utlenieniu. Utlenienie jest zawsze związane ze zwiększeniem właściwości kwasowych powstającego jonu. Znając dokładnie wartościowości jonów przed reakcją i po reakcji redukująco-utleniającej, można regulować jej przebieg przez stosowanie środowiska kwaśnego lub alkalicznego o różnych stężeniach. W danym środowisku reakcja posuwa się zwykle w tym kierunku, w którym dokonać się może najmniejszy spadek energii utleniającej, o ile produkt tej reakcji jest trwały; gdy produkt reakcji jest nietrwały, jak np. utlenianie w środowisku alkalicznym Na_2S do SO_3^{2-} , to utlenianie posuwa się dalej aż do SO_4^{2-} . Środkiem utleniającym jest zawsze taki,

którego zdolność utleniająca jest większa od zdolności utleniającej substancji utlenianej. Np. Fe^{+++} posiada zdolność utleniania, ale może utlenić HCl , natomiast łatwo utlenia HJ , wydzielając jod. Intensywność utleniającego lub odtleniającego działania zależy od dążenia substancji do przejścia z wyższego stopnia utlenienia do niższego, co mierzy się tzw. *normalnym potencjałem utleniającym*.

Jeżeli do roztworu soli żelazawej zanurzyć blaszkę platynową, to w roztworze zachodzić będzie następująca zmiana:

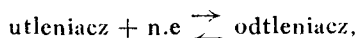


Gdy zaś blaszka platynowa zanurzona będzie w roztworze azotanu srebra, to wówczas srebro osadza się na niej, a ona ładuje się dodatnio, w myśl równania



Jednak wartość potencjału, jaki osiąga blaszka platynowa w stosunku do otaczającego ją roztworu, zależy nie tylko od składników układu, ale również i od stężeń jonów obu wartościowości.

Według wzoru Nernsta potencjał dla układu



wyrażony jest równaniem $E = E_0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{(\text{utl.})}{(\text{odtl.})}$ w temp. 25—30° C. (utl.) i (odtl.) są to stężenia w roztworze substancji utleniającej i odtleniającej.

Gdy (utl.) = (odtl.) to $\frac{(\text{utl.})}{(\text{odtl.})} = 1$ wówczas drugi składnik równania = 0 i $E = E_0$

Wartość normalnego potencjału utleniającego otrzymuje się wówczas, gdy stężenia jonów stają się równe.

Potencjał układu wzrasta pod wpływem zmniejszającego się stężenia związku w postaci odtlenionej, a maleje, gdy stężenie tej postaci odtlenionej zwiększa się, jak to wypływa z podanego wyżej równania, oznaczającego wartość E :

- 1) jeżeli $\frac{(\text{utl.})}{(\text{odtl.})} = 0,1$ to $E = E_0 + \frac{0,059}{n} \lg 0,1 = E_0 - \frac{0,059}{n}$
- 2) jeżeli $\frac{(\text{utl.})}{(\text{odtl.})} = 10$ to $E = E_0 + \frac{0,059}{n} \lg 10 = E_0 + \frac{0,059}{n}$
- 3) jeżeli $\frac{(\text{utl.})}{(\text{odtl.})} = 100$ to $E = E_0 + \frac{0,059}{n} \lg 100 = E_0 + \frac{0,118}{n}$

Jeżeli tlen wchodzi w skład jonów utleniających, jak np. w MnO_4^- to przebieg reakcji wymaga udziału w niej jonów wodoru i od stężenia tych jonów zależny będzie potencjał utleniający układu, obliczenie którego jest wówczas bardziej złożone i równanie przyjmie postać:

$$E = E_0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{(\text{MnO}_4^-) \times (\text{H}^+)^5}{(\text{Mn}^{++})}$$

Podczas miareczkowania zachodzą nieznaczne zmiany potencjału, ale gdy zmieszane zostaną równoważne ilości odczynnika i substancji badanej, wówczas następuje, podobnie jak to było wykazane na wykresie zmian wartości pH przy zobojętnianiu roztworów, *skok potencjału* i to zjawisko jest wykorzystane w metodach potencjometrycznego oznaczania stanu końcowej równowagi.

W tym dziale analizy objętościowej, zwanej również oksydymetrią mogą być stosowane wskaźniki, które w warunkach wyższego potencjału są utleniane, jak np. benzydyna, która w roztworach słabo kwaśnych lub obojętnych daje produkty utlenienia silnie zabarwione na niebiesko.

Zmiana barwy wskaźników zależy od potencjału układu; szczególnie ma to duże znaczenie, gdy reakcje „redox” tzn. odtleniania i utleniania są odwracalne. Jeżeli odczynnikiem utleniającym jest np. KMnO_4 , to nie ma potrzeby używania wskaźnika, gdyż 0.1 ml 0,01 n — roztworu KMnO_4 zabarwia już wyraźnie na kolor słabo-różowy 100 ml wody.

**Tabela normalnych potencjałów
niektórych utleniająco-odtleniających układów.**

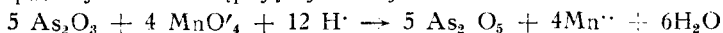
Elektroda	Reakcja przy elektrodzie	E_0 w voltach
$\text{MnO}_4' , \text{Mn}''/\text{Pt}$	$\text{MnO}_4' + 8 \text{H}' + 5\text{e} \rightleftharpoons \text{Mn}'' + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,52
$\text{ClO}_3' , \text{Cl}'/\text{Pt}$	$\text{ClO}_3' + 6 \text{H}' + 6\text{e} \rightleftharpoons \text{Cl}' + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,45
$\text{BrO}_3' , \text{Br}'/\text{Pt}$	$\text{BrO}_3' + 6 \text{H}' + 6\text{e} \rightleftharpoons \text{Br}' + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,42
$\text{Cl}_2 , 2 \text{Cl}'/\text{Pt}$	$\text{Cl}_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons 2 \text{Cl}'$	+1,36
$\text{Cr}_2\text{O}_7'' , 2 \text{Cr}'''/\text{Pt}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7'' + 14 \text{H}' + 6\text{e} \rightleftharpoons 2 \text{Cr}''' + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,3
$\text{JO}_3' , \text{J}'/\text{Pt}$	$\text{JO}_3' + 6 \text{H}' + 6\text{e} \rightleftharpoons \text{J}' + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,2
$\text{Br}_2 , 2 \text{Br}'/\text{Pt}$	$\text{Br}_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons 2 \text{Br}'$	+1,07
$\text{Fe}''' , \text{Fe}''/\text{Pt}$	$\text{Fe}''' + \text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}''$	+0,75
$\text{H}_3\text{AsO}_4 , \text{H}_3\text{AsO}_3/\text{Pt}$	$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2 \text{H}' + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0,57
$\text{J}_2 , 2 \text{J}'/\text{Pt}$	$\text{J}_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons 2 \text{J}'$	+0,54
$\text{Sn}'''' , \text{Sn}'''/\text{Pt}$	$\text{Sn}'''' + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Sn}'''$	+0,14
$\text{H}_2\text{O}_2 , \text{OH}'/\text{Pt}$	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons 2 \text{OH}'$	+1,00
$\text{H}_2 , 2 \text{H}'/\text{Pt}$	$2 \text{H}' + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$	$\pm 0,00$
$\text{Sn}'' , \text{Sn}/\text{Pt}$	$\text{Sn}'' + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0,14

Nadmanganianometria.

Przygotowanie mianowanego roztworu nadmanganianu potasu.

Odważyć ok. 3.25 g KMnO_4 na szkiełku zegarkowym, wsypać do zlewki o pojemn. 1.5 l, wlać do niej jeden litr wody destylowanej, przykryć zlewkę szkłem zegarkowym i ogrzewać roztwór przez około pół godziny, utrzymując go w stanie łagodnego wrzenia. Następnie pozostawić roztwór aż ostygnie do temperatury pokojowej, po czym należy przesączyć go do kolby mierniczej przez sącze z azbestu, uprzednio dokładnie wymytego gorącym kwasem azotowym, a następnie splukanego skrupulatnie gorącą wodą destylowaną. Roztwór nadmanganianu powinien być przechowywany w szczelnie zamkniętej szklanej korkiem kolbie lub butelce i chroniony przed działaniem światła. Pomimo tych ostrożności następuje po pewnym czasie wytrącanie się z roztworu niewielkich ilości MnO_2 i dlatego roztwór nadmanganianu należy co pewien czas przesączać przez sącze z materiału nieorganicznego, jak wyżej, a następnie nastawiać jego miano.

Nastawianie miana nadmanganianu na kwas arsenawy oparte jest na następującej reakcji:

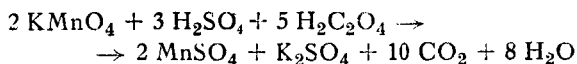


Po wysuszeniu pewnej porcji arszeniku w temperaturze 105°C w ciągu 1 do 2 godzin, należy ochłodzony w eksykatorze arszenik odważyć dokładnie na wadze analitycznej 0.25 g i przesypać go do zlewki o pojemności 400 ml i splukać ze szkiełka resztę substancji wodą. Dodać do tej mieszaniny 10 ml 20%-go roztworu wodnego ługu sodowego i przez pewien czas mieszać zawartość zlewki. Kiedy arszenik przejdzie całkowicie do roztworu, należy dodać 100 ml destylowanej wody i 10 ml czystego stężonego HCl .

Aby łatwo można było rozpoznać koniec reakcji w obecności kwasu solnego na zimno, należy jako katalizatora dodać jedną kroplę $\frac{1}{400}$ molar-nego roztworu jodku lub jodanu potasu. Wtedy można ten roztwór kwasu arsenawego miareczkować z biurety roztworem nadmanganianu, aż do uzyskania słabo-różowego zabarwienia nie znikającego przez co najmniej 30 sekund.

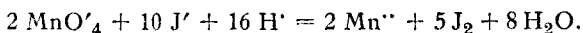
Badając roztwory substancji utleniających, należy zredukować je nadmiarem arseninu, a nadmiar ten następnie odmiareczkować roztworem nadmanganianu.

Nastawianie miana nadmanganianu na szczawian sodu oparte jest na następującej reakcji:



Wysuszyć przez 2 godziny w piecyku w temperaturze 105° C szczawian sodowy nie zawierający wody krystalizacyjnej. Po ochłodzeniu go w eksykatorze odważyć starannie na wadze analitycznej ok. 0.3 g tej soli, zmyć ją ze szkiełka do zlewki Philipsa (stożkowej) o pojemności 600 ml, dodać wody do objętości ok. 240 ml i wreszcie dodać 12.5 ml stężonego H₂SO₄. Kiedy już sól całkowicie się rozpuści i roztwór ostygnie do temp. 25° C, dolać do roztworu 90—95% obliczonej uprzednio objętości roztworu nadmanganianu, a następnie powoli dolewać z biurety dalsze jego ilości, skłócając ciągle zawartość zlewki. Wówczas należy podgrzać, gdyż przy końcu miareczkowania temperatura roztworu nie powinna być niższa od 60° C. Miareczkować dotąd aż pojawi się słabe różowe zabarwienie, trwające przez 30 sekund. Podobnie może być nastawiane miano nadmanganianu na kwas szczawiowy.

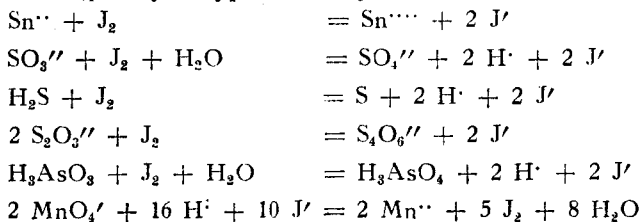
Nastawianie miana nadmanganianu metodą jodometryczną oparte jest na reakcji:

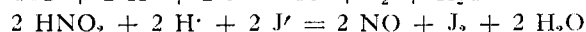
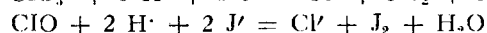
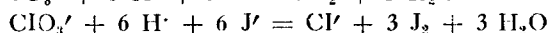
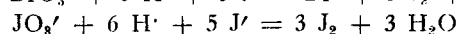
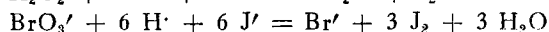
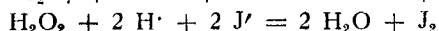
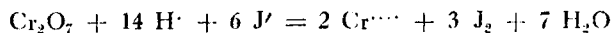


Do kolby stożkowej odmierza się z biurety dokładnie 40 ml nadmanganianu, dodaje się do niego 10 ml 2n — HCl lub H₂SO₄ i niezwłocznie wlewa się do zlewki 3 g KJ zawartego w objętości ok. 10 ml wody. Ciecz skłóca się dokładnie i miareczkuje się ją roztworem tiosiarczanu sodu o znanym mianie. Pod koniec miareczkowania należy dodać trochę skrobi, aby móc rozpoznać koniec reakcji po odbarwieniu się roztworu, gdy wolny jod zniknie zupełnie. Jeżeli roztwór nadmanganianu ma już ściśle oznaczone miano innymi sposobami, to może on służyć do nastawiania miana tiosiarczanu.

Ponieważ nadmanganian może być używany do utleniania substancji w środowisku alkalicznym, więc miano jego do tych analiz winno być nastawiane w środowisku alkalicznym za pomocą roztworu mrówczanu sodowego.

Jodometryczne metody polegają na miareczkowaniu badanych roztworów mianowanym roztworem jodu w jodku potasu. Miano tego roztworu nastawia się na roztwór tiosiarczanu sodu albo na kwas arsenawy. Do zakresu metod jodometrycznych należy również oznaczanie wolnego jodu, wyzwolonego na skutek reakcji chemicznych z jodków i w ten sposób obliczanie w analizowanej substancji ilości ciał utleniających. Jodometryczne metody są stosowane w następujących typach reakcji:





i jeszcze wiele innych*).

Tabela roztworów używanych w metodach nadmanganianometrii, jodometrii i strącania osadów.

Odczynnik	Wzór chemiczny równoważnika	Równoważnik chem. gramowy
Chlorek sodu	NaCl	58,45
Szczawian sodowy	$\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	66,98
Kwas szczawiowy	$\frac{1}{2} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	45,01
Kwas szczawiowy	$\frac{1}{2} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	63,02
Siarczan żelazawy	FeSO_4	55,84
Kwas arsenawy	$\frac{1}{4} \text{As}_2\text{O}_3$	49,46
Żelazocyjanek potasu	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	422,15
Jodek potasu	$\frac{1}{2} \text{KJ}$	82,99
Jodan potasu	$\frac{1}{2} \text{KJO}_3$ w nadmanganianometrii	106,99
Sól Mohra	$\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)\text{SO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	391,90
Nadmanganian potasu	$\frac{1}{5} \text{KMnO}_4$	31,61
Tiosiarczan sodu	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	248,05
Jod	$\frac{1}{2} \text{J}_2$	126,91
Jodan potasu	$\frac{1}{6} \text{KJO}_3$ w jodometrii	35,66
Kwaśny jodan potasu	$\frac{1}{12} \text{KH}(\text{JO}_3)_2$	32,49
Bromian potasu	$\frac{1}{6} \text{KBrO}_3$	27,83
Dwuchromian potasu	$\frac{1}{6} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	49,01
Azotan srebra	AgNO_3	169,89

W nadmanganianometrii jako odczynniki do mianowania s'łużą :

0,1 n — KMnO_4	zawierający w 1 litrze	3,161 g KMnO_4
0,1 n — $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	„ „	4,501 g $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$
	albo „ „	6,302 g $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
0 1 n — FeSO_4	„ „	5,584 g Fe
0,1 n — $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	„ „	4,908 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
0,1 n — KBrO_3	„ „	2,7837 g KBrO_3

*) Szczegółowe opisy oznaczania różnych substancji znaleźć można w podręcznikach analizy ilościowej prof. M. Struszyńskiego lub w „A Text-Book of Quantitative Inorganic Analysis — A. I. Vogel“, wreszcie w czasopiśmie „Журнал Аналитической Химии“, Izdatielstwo Akademii Nauk SSSR.

Jako substancje do nastawiania miana używane są:

1. Szczawian sodowy według Sörensen. 2. Najczystsze elektrolityczne żelazo.

W jodometrii jako odczynniki do mianowania służą:

0,1 n — roztwór jodu zawierający w 1 litrze 12,692 g J i ok. 20 g KJ

0,1 n — roztwór $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ zawierający w 1 litrze 24,822 g

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ i 0,2 g Na_2CO_3

0,1 n — roztwór As_2O_3 zawierający w 1 litrze 4,948 g As_2O_3

Jako substancje do nastawiania miana używane są: jod, kwas arsenawy, dwuchromian potasu, jodan potasu i nadmanganian potasu.

W argentometrii opartej na strącaniu osadów używane są następujące odczynniki:

0,1 n — roztwór AgNO_3 zawierający w 1 litrze 16,989 g AgNO_3

0,1 n — „ NaCl „ „ „ 5,845 g NaCl

0,1 n — „ NH_4CNS „ „ „ 7,611 g NH_4CNS .

ELEKTROMETRYCZNE METODY MIARECZKOWANIA

1. Potencjometria.

Jeżeli napotyka się trudności: a) w stwierdzeniu końca miareczkowania i uchwyceniu punktu równoważnikowego przy użyciu wskaźników zmieniających barwę, jak to ma miejsce w szczególności przy miareczkowaniu roztworów zabarwionych albo przy strącaniu osadów, gdy b) nie można dobrać odpowiedniego wskaźnika albo wreszcie gdy c) miareczkowanie ma być przeprowadzone w stosunku do kilku składników przy użyciu jednego odczynnika, — wówczas stosowane bywają elektrometryczne metody miareczkowania: potencjometryczne lub konduktometryczne.

Szczególnie szerokie zastosowanie ma potencjometria w analizie, oparta na oznaczaniu zmiany potencjału elektrolitycznego Δe elektrody wskaźnikowej w zależności od zmiany stężenia Δc jonów w miareczkowanym roztworze, w którym dana elektroda jest zanurzona.

Metoda potencjometryczna może być stosowana tylko wówczas, jeżeli: a) wybrana do miareczkowania reakcja ma przebieg szybki i zupełny i b) koniec jej daje się łatwo oznaczyć. Ten drugi warunek daje się spełnić w potencjometrii dzięki temu zjawisku, że koniec reakcji zaznacza się nagłym skokiem wartości potencjału elektrody wskaźnikowej. Ten skok

wartości potencjału spowodowany jest szybką zmianą stężeń jonów oznaczonych i jonów odczynnika.

Podstawą teoretyczną oznaczeń tych potencjałów jest Nernsta teoria osmotyczna odwracalnych ogniw galwanicznych, z której wynika, że do obliczenia siły elektrobodźczej E ogniwa galwanicznego potrzebna jest znajomość prężności roztwórczej elektrody i osmotycznego ciśnienia roztworu, które z kolei zależne jest od stężenia jonów, względnie ich aktywności.

Wzór Nernsta na obliczenie siły elektromotorycznej jest analogiczny do wzoru na oznaczanie wartości pracy przy rozprężaniu się gazu pod wpływem temperatury i w ostatecznej praktycznej swej formie przedstawia się, jak następuje:

$$E = \frac{R}{n} \cdot T \cdot \ln c_j + E_0$$

We wzorze tym R jest stałą gazową ($= 0,0821$ l/atm.). T — temperatura bezwzględna, n — wartościowością jonów, F — stałą Faraday'a równą 96.500 kulombów, a c_j — molarnym, a właściwiej równoważnikowym stężeniem jonów.

Dla danej temperatury w granicach 18—20° C, tj. dla wartości $T = 291$ do 293° i po przeliczeniu logarytmu naturalnego na logarytm zwykły wzór Nernsta przyjmuje postać:

$$E = \frac{0,058}{n} \lg c_j + E_0,$$

w którym E_0 jest pewną stałą zależną od charakteru elektrody, a której wartość określa się jako jej normalny potencjał elektrolityczny, gdy elektroda zanurzona jest w roztworze normalnym, czyli gdy $c_j = 1$, wówczas $\lg c_j = 0$, a $E = E_0$.

Z wyżej podanego wzoru wynika że siła elektrobodźcza elektrody w danej temperaturze jest funkcją logarytmiczną stężenia jonowego jej roztworu.

Za elektrodę wzorcową przyjęto normalną elektrodę wodorową, której potencjał dowolnie przyjęto za równy zeru.

Dla reakcji utleniania i odtleniania wzór Nernsta przyjmie następującą postać (np. dla elektrod o temperaturze 25° C):

$$E = E_0 + \frac{0,0591}{n} \lg \frac{(\text{ox})}{(\text{red})},$$

(ox) oznacza molarne stężenie jonów utleniających a (red) — molarne stężenie jonów redukujących. W układach utleniająco-odtleniających, zwanych także w skrócie układami „red-ox”, normalnym potencjałem układu

nazywa się wartość potencjału elektrody metalowej w stosunku do roztworu, w którym stężenie jonów postaci utlenionej równe jest stężeniu jonów postaci zredukowanej, tj.

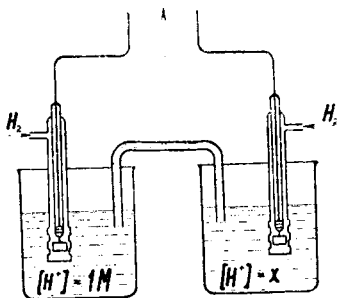
$$\text{kiedy } \frac{(\text{ox})}{(\text{red})} = 1 \text{ wtedy we wzorze Nernsta: } \frac{0,0591}{n} \lg \frac{(\text{ox})}{(\text{red})} = 0,$$

wobec czego siła elektrobodźcza $E = E_0$ w temp. 25°C .

To oznaczanie różnicy potencjałów pomiędzy elektrodą a roztworem może być dokonane przez sprzęgnięcie badanej elektrody za pomocą pomostu elektrolitycznego, zwanego również kluczem elektrolitycznym lub zwyczajnie roztworem łącznikowym, w jedno ogniwo z jakąś inną elektrodą wzorcową, zanurzoną w roztworze o znanym stężeniu.

Elektrody wskaźnikowe i porównawcze.

Zasadniczą elektrodą porównawczą jest wzorcowa elektroda wodorowa, której normalny potencjał elektrolityczny przyjęto fakultatywnie za równy zero, a która składa się, jak to wskazuje rysunek 1, z blaszki platynowej elektrolitycznie pokrytej czernią platynową i zanurzonej w 1-n roztworze kwasu solnego.

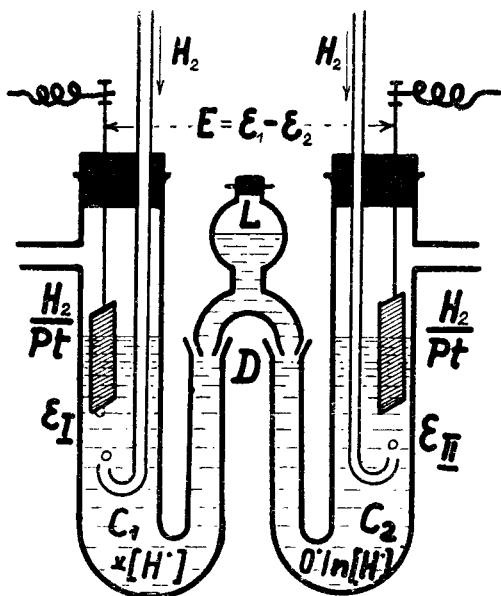


Rys. 1. Elektrody gazowo-wodorowe połączone pomostem elektrolitycznym w jedno ogniwo koncentracyjne (stężeniowe).

Przez boczną rurkę wtlaczany jest zupełnie czysty wodór pod ciśnieniem jednej atmosfery tak, aby omywał powierzchnię czerni platynowej, przez którą jest pochłaniany, a nadmiar jego uchodzi przez boczne otworki rozszerzonej rurki szklanej zanurzonej w kwasie solnym o stężeniu 1 mola w litrze. Przez połączenie tej elektrody (= takiego półogniwa) za pomocą pomostu elektrolitycznego, jak to wskazuje rysunek, z drugim półogniwem o elektrodzie np. wodorowej, ale zanurzonej w roztworze HCl o innym stężeniu jonów wodorowych, otrzymuje

się tzw. ogniwo koncentracyjne czyli stężeniowe. Pomost elektrolityczny stanowi tutaj nasycony roztwór chlorku potasu, zmieszany następnie na gorąco z wyciągiem agar-agaru, dzięki czemu roztwór krzepnie w temperaturze pokojowej i w ten sposób utrudniona jest dyfuzja między dwoma roztworami elektrod a roztworem pomostu. Drugi rodzaj pomostu elektrolitycznego przedstawia rysunek 2, gdzie zamiast zakrzepłego z agar-agarom roztworu KCl użyty może być czysty roztwór chlorku potasu

dzięki temu, że końce rurek pomostu elektrolitycznego zamknięte są porowatymi korkami. Wreszcie stosowane są również inne rodzaje pomostów elektrolitycznych, jak np. porowate pręty porcelanowe zwilżone roztworem chlorku potasowego.



Rys. 2. Ogniwo gazowo-wodorowe innego typu(*). Wyloty pomostu zaopatrzone są w korki porowate.

W tych ogniwach gazowo-wodorowych może być zmierzona różnica potencjałów, jak również może ona być obliczona na podstawie wzoru Nernsta. Np. w temp. 18° C ta siła elektromotoryczna ogniwa wyrazi się jako różnica sił elektrobodźczych każdej z elektrod wodorowych zanurzonych w roztworach HCl o różnym stężeniu.

$$E = \frac{0,058}{1} \lg c_1 + E_0 - \left(\frac{0,058}{1} \lg c_2 + E_0 \right) = \frac{0,058}{1} \lg c_1 - \frac{0,058}{1} \lg c_2$$

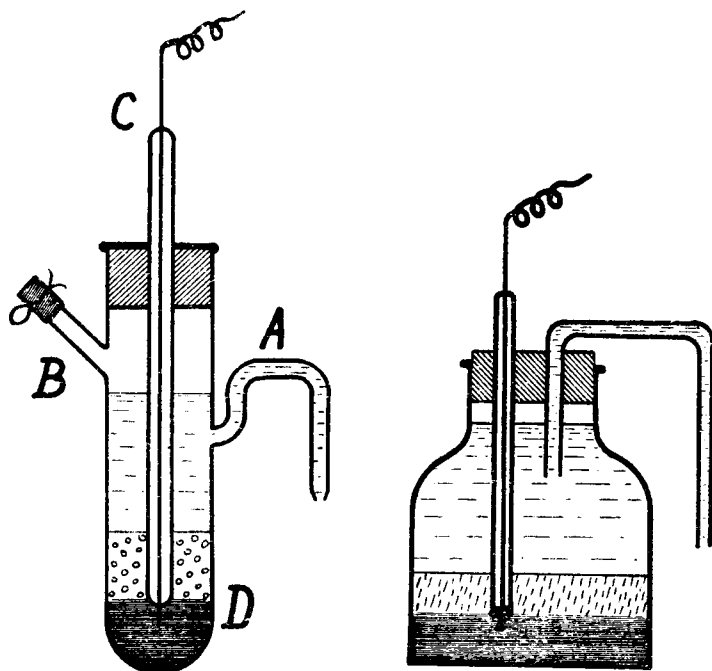
$$E = 0,058 \lg \frac{c_1}{c_2}; \text{ jeżeli } c_1 = 1, \text{ to } \lg c_1 = 0$$

a wtedy $E = -0,058 \lg c_2$; = ponieważ $-\lg c_2 = \text{pH}$ danego roztworu, więc $E = 0,058 \text{ pH}$.

Jak z tego wynika, pH może być wyznaczone za pomocą pomiaru siły elektromotorycznej ogniwa czyli jego potencjału.

Elektroda wodorowa nie może jednak być stosowana do badania rozтворów zawierających substancje utleniające lub redukujące, jak np. siarkowodór, cyjanowodór, arsenowodór, łatwo redukujące się związki organiczne lub jony metali ciężkich, które osadzałyby się na elektrodzie platynowej.

Z tych względów elektroda wodorowa różnych typów stosowana jest przeważnie przy miareczkowaniu kwasów i zasad; w innych reakcjach stosowanie jej jest raczej ograniczone.



Rys. 3. Dwa rodzaje elektrod kalomelowych.

W tych więc przypadkach, gdzie elektroda wodorowa nie może być użyta, stosowane są inne elektrody, spełniające rolę elektrod wskaźnikowych bądź porównawczych, których potencjały są uprzednio wycechowane w stosunku do wzorcowej elektrody wodorowej.

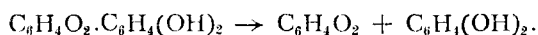
Najpowszechniej stosowaną elektrodą porównawczą jest elektroda kalomelowa, dzięki stałości jej potencjału i łatwości jej przygotowania.

Forma elektrody kalomelowej może być rozmaita, jak to przykładowo wskazują dwa załączone obok rysunki. Elektroda kalomelowa składa się z rtęci, do której poprzez rurkę szklaną doprowadzony jest drucik platy-

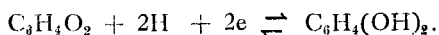
nowy, a nad warstwą rtęci umieszczona jest warstwa pasty kamelowej, utworzonej przez dokładne rozmieszanie w czystym moździerzu chemicznie czystego kalomelu z kilkoma kroplami rtęci i z nasyconym roztworem chlorku potasu. Pastę tą pokrywa nasycony roztwór chlorku potasu, zawierający Hg_2Cl_2 w stanie nasycenia.

Potencjał tak przyrządzonej elektrody kalomelowej w stosunku do wzorcowej normalnej elektrody wodorowej wynosi w temp. $18^\circ\text{C} + 0.2503$ V, a przy użyciu In roztworu KCl wynosi $+0.2864$ V. Potencjał elektrody kalomelowej zmienia się b. nieznacznie w zależności od temperatury.

Trzecim typem elektrod są elektrody chinhydronowe. Chinhydron jest to związek zespólny, składający się z równoważnych ilości chinonu i hydrochinonu, który w roztworze ulega rozkładowi w myśl równania:



Powstające w ten sposób związki chinonu i hydrochinonu tworzą układ reakcji odwracalnej odtleniająco-utleniającej, która wyraża się równaniem:



Jeżeli w tym roztworze odtleniająco-utleniającym zanurzona jest elektroda platynowa, to potencjał jej może być obliczony na podstawie wzoru Nernsta

$$E = E_0 + 0,058 \lg (\text{H}^+).$$

E_0 jest normalnym potencjałem tej elektrody w stosunku do wzorcowej elektrody wodorowej i równa się w temp. $18^\circ\text{C} + 0,7044$ woltów. Zatem potencjał elektrody chinhydronowej o jakimkolwiek stężeniu roztworu wyrazi się wzorem:

$$\begin{aligned} E &= 0,7044 + 0,058 \lg (\text{H}^+) \text{ albo} \\ E &= 0,7044 - 0,058 \text{ p}H. \end{aligned}$$

Elektroda ta nadaje się znakomicie do miareczkowania kwasów, ale nie może być stosowana do roztworów o wartościach $\text{pH} > 8$. Służy ona w szczególności do miareczkowania w tych wypadkach, w których elektroda wodorowa nie może być stosowana, jak np. do oznaczania Zn , Cd , Sn , Pb , Cu i innych.

Wreszcie duże zastosowanie mają różnego typu elektrody szklane, szczególnie w laboratoriach fabrycznych przy wykonywaniu analiz seryjnych.

Elektroda szklana ma formę probówki, zakończonej dnem kulistym o bardzo cienkiej ściance, albo też formę cylindra, którego dno stanowi wtopiona do brzegów cylindra błonka szklana. Ta kulista część probówki wzgl. błonka szklana dna cylindra muszą być zrobione ze szkła o dużej odporności mechanicznej i na czynniki chemiczne, a jednocześnie o możli-

wie najmniejszej oporności elektrycznej. Tym warunkom odpowiada szkło o składzie: 72% SiO_2 , 22% Na_2O , 6% CaO .

Wnętrze elektrody szklanej stanowi roztwór 0.1n — kwasu solnego z dodatkiem niewielkiej ilości chinhydronu albo jakiejś mieszaniny buforowej, w którym zanurzony jest drucik platynowy. Można wnętrze elektrody szklanej połączyć z jedną elektrodą kalomelową, a roztwór, w którym zanurzona jest elektroda szklana, z drugą elektrodą kalomelową identyczną z pierwszą; wówczas między tymi dwiema elektrodami kalomelowymi, za pomocą b. czułego galvanometru, można oznaczyć różnicę potencjałów, jaka istnieje między dwoma roztworami elektrolitów, oddzielonymi od siebie cienką błonką szklaną.

Elektrody szklane nadają się znakomicie do oznaczania pH w granicach od 0 do 10 nawet w obecności środków utleniających lub substancji organicznych. Pomiaru potencjałów należy dokonywać metodą kompensacyjną, tj. metodą równoważenia napięć, aby nie było prądu w obwodzie.

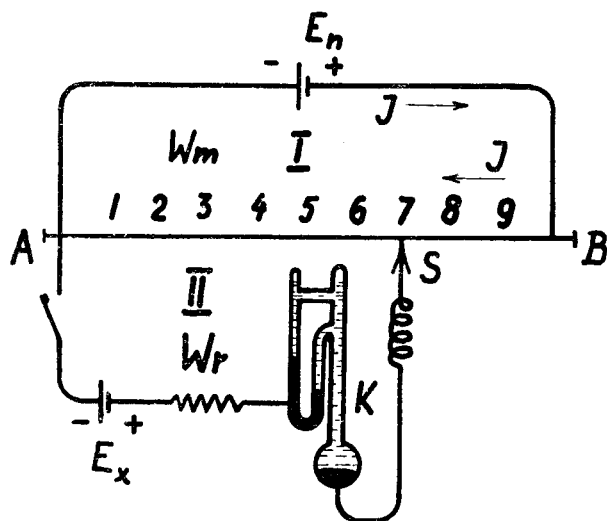
Są jeszcze używane elektrody antymonowe lub też elektrody metalowe pokryte solami tychże metali, ale są one stosowane w pewnych określonych oznaczeniach i mają ograniczony zakres zastosowania.

Do przyrządów stosowanych w potencjometrii dodać jeszcze należy czuły galvanometr wraz z układem oporów, elektrometr włoskowaty (kapilarny) lub potencjometry z lampami elektronowymi, które pozwalają na bezpośrednie pomiary potencjałów badanych ogniów, bądź też na zmierzenie ich metodą kompensacyjną. W tym ostatnim wypadku duże zastosowanie ma przy analizach normalne ogniwo Westona o dokładnie znanej sile elektromotorycznej $= 1,019 \text{ V}$.

Wykonywanie pomiaru potencjometrycznego.

Przy potencjometrycznym miareczkowaniu należy brać pod uwagę tylko przebieg zmian potencjału, zachodzący w czasie miareczkowania. W tym celu łączy się dwa półogniwa za pomocą pomostu elektrolitycznego odpowiednio wybranego w jedno ogniwo galwaniczne, którego oznacza się siłą elektromotoryczną. Ta siła elektromotoryczna jest spowodowana różnicą potencjałów między elektrodą badaną — wskaźnikową, a elektrodą porównawczą, której potencjał jest znany i nie ulega żadnym zmianom podczas dokonywanego pomiaru. W czasie miareczkowania roztworu następuje zmiana stężenia jonów wokół elektrody wskaźnikowej, a więc zmienia się i potencjał tej elektrody. Wykres krzywej przedstawiającej siłę elektromotoryczną ogniwa w poszczególnych fazach miareczkowania badanego roztworu wykaże skok potencjału elektrody wskaźnikowej, odpowiadający chwili osiągnięcia stanu równoważnego. Jednak wyniki tych pomiarów mogą zawierać błędy spowodowane polaryzacją elektrod; wówczas skok potencjału nie jest dość wyraźny przy końcu miareczkowania i krzywa potencjałów nie przedstawia dość wyraźnego przegięcia.

Aby uniknąć wpływu polaryzacji elektrod, najlepiej wykonywać pomiary metodą kompensacyjną, której schemat przedstawiony jest na rys. 4.



Rys. 4. Schemat połączenia przyrządów przy przeprowadzaniu pomiarów potencjometrycznych.

E_n — ogniwo normalne Westona; skala AB przedstawia opornicę skrzynkową lub prosty cienki drut o dużym oporze, stanowiący opór mierniczy, po którym przesuwac można suwak S , który z drugiej strony połączony jest z obwodem bocznym II, zawierającym ogniwo o nieznannej sile elektromotorycznej, która ma być zmierzona. W skład tego II obwodu wchodzi jeszcze elektrometr włoskowaty (kapilarny) wraz z zabezpieczającym go opornikiem W_r i kontaktem sprężynowym T .

Włączając obwód II za pomocą tego kontaktu w ten sposób, aby prąd ogniwa E_x przeciwstawiał się prądowi ogniwa E_n , można znaleźć na opornicy skrzynkowej taki opór lub punkt na drucie AB, kiedy różnica potencjału na drucie w punktach A i S będzie akurat równa sile elektromotorycznej ogniwa E_x i wówczas elektrometr kapilarny wykazuje zanik prądu w obwodzie II. Przyjmując długość drutu opornicy mierniczej za 1, można obliczyć siłę elektromotoryczną ogniwa E_x

$$E_x = \left(E_n \cdot \frac{1}{SA} \right) \text{ woltów.}$$

W ten sposób oznaczona została siła elektromotoryczna badanego ogniwa metodą kompensacyjną i w czasie miareczkowania można śledzić zmiany potencjału badanego ogniwa. (*)

2. Konduktometria.

Druga metoda elektrometrycznego miareczkowania oparta jest na przewodności roztworów elektrolitów i nosi nazwę konduktometrii. Metody konduktometryczne oparte są na mierzeniu przewodności badanego roztworu, która się zmienia w czasie miareczkowania go odpowiednim odczynnikiem. Na przewodność roztworu badanego wpływają oczywiście wszystkie jony, będące w roztworze i z tego powodu, gdy stężenie tych jonów jest duże, zmiany, jakie mogą zachodzić przy miareczkowaniu w stężeniach jonów oznaczanych, mogą mieć nikły wpływ na tę przewodność roztworu. Dlatego też metody konduktometryczne nie mają tak szerokiego zastosowania, jak metody potencjometryczne.

Natomiast przy słabym stężeniu jonów ubocznych można zauważyć w końcu miareczkowania konduktometrycznego, że początkowa przewodność się zmniejsza, a przekraczając punkt końca miareczkowania przewodność zaczyna znów wzrastać.

Mianowania konduktometryczne są wykonywane dwiema metodami: albo metodą zerową, tj. przez znalezienie na mostku Wheatstone'a takiego punktu, kiedy prąd nie będzie przechodził przez telefon lub galwanometr, albo też metodą wychyleń, oznaczając za pomocą galwanometru każdorazową przewodność roztworu.

Do pomiarów należy używać słabego prądu szybkozmiennego w tym celu aby uniknąć w roztworze elektrolitu powstawania prądu polaryzacyjnego. Wykonywanie pomiarów przewodności jest b. nieskomplikowane i szybkie.

Do miareczkowania stosuje się zwykle odczynniki o stężeniach kilkadziesiąt razy większych od stężeń roztworów badanych, a to w tym celu, aby możliwie w najmniejszym stopniu powiększać objętość cieczy. Z tego powodu do tych oznaczeń używa się mikrobiuret o podziałkach z dokładnością do 0,01 ml.

(*) Szczegółowe opisy tych przyrządów i ich stosowania znajdzie czytelnik w następujących dziełach:

- „Analiza ilościowa i techniczna“ t. I — prof. M. Struszyńskiego,
- „Chemia nieorganiczna“ — prof. Stanisława Tołłoczko (wyd. 1929 r.),
- „A Text-book of Quantitative Inorganic Analysis“ — Arth. I. Vogel,
- „Analiza potencjometryczna“ — K. Drewskiego,
- „Standard Methods of Chemical Analysis“ — by Wilfred W. Scott., Sc. D.
- „Trudy Komisji po Analiticheskoj Chimii — Izdatielstwo Akademii Nauk SSSR“,
- „Potentiometric Titrations“ — by Kolthoff and Furman,
- „The Principles of Electrochemistry“ — by D. A. Mac Innes.

Ważniejsze mnożniki analityczne.

szukano	znaleziono	mnoż- nik	szukano	znaleziono	mnoż- nik
Ag	AgBr	0,5745	KMnO ₄	Mn	2,8770
Ag	AgCl	0,7526	K ₂ O	KClO ₄	0,3399
Al	Al ₂ O ₃	0,5291	K ₂ O	K ₂ PtCl ₆	0,1931
Al	AlPO ₄	0,2211	Li	Li ₂ SO ₄	0,1263
As	As ₂ S ₃	0,6090	Mg	Mg ₃ P ₂ O ₇	0,2184
As	M ₃₂ As ₂ O ₇	0,4826	MgO	Mg ₂ P ₂ O ₇	0,3621
As ₂ O ₃	Mg ₂ As ₂ O ₇	0,6372	Mn	Mn ₂ O ₄	0,7203
As ₂ O ₅	Mg ₂ As ₂ O ₇	0,7403	Mn	MnSO ₄	0,3638
B	B ₂ O ₃	0,3107	Mo	MoO ₃	0,6667
Ba	Ba ₂ O ₄	0,5885	Na	NaCl	0,3934
BaCl ₂	BaSO ₄	0,8923	Na	Na ₂ SO ₄	0,3238
Bi	Bi ₂ O ₃	0,8970	NaCl	AgCl	0,4078
C	CO ₂	0,2727	NaCl	Na ₂ SO ₄	0,8230
CN	AgCN	0,1943	NaCl	NaZn(UO ₂) ₃	
CNS	AgCNS	0,3499		(C ₂ H ₃ O ₂) ₆ aq	0,0380
CO ₂	CaCO ₃	0,4397	Ni	NiC ₈ H ₁₄ N ₄ O ₄ **	0,2032
Ca	CaCO ₃	0,4005	Ni	NiO	0,7858
CaCN ₂	N ₂	2,8590	P ₂ O ₅	Mg ₃ P ₂ O ₇	0,6379
CaF ₂	CaSO ₄	0,5735	Pb	PbCrO ₄	0,6411
CaO	CaCO ₃	0,5604	Pb	PbSO ₄	0,6833
Ca ₃ (PO ₄) ₂	P ₂ O ₅	2,1840	Pb	PbO	0,9283
CaSO ₄	SO ₃	1,7600	Pb	PbO ₂	0,8662
Cd	Cd ₂ O ₄	0,5392	Pb	PbMoO ₄	0,5642
Cd	CdS	0,7781	SO ₃	Ba ₂ O ₄	0,3430
Cl	AgCl	0,2474	S	BaSO ₄	0,1373
Co	Co(C ₁₀ H ₈ O (NO) ₃ .2 aq*)	0,09645	SO ₄	BaSO ₄	0,4115
Cr	BaCrO ₄	0,2053	Sb	Sb ₂ O ₄	0,7919
Cr	PbCrO ₄	0,1609	Sb	Sb ₂ S ₃	0,7169
Cu	CuCNS	0,5226	SeO ₂	Se	1,4050
Cu	CuO	0,7989	Na ₂ SeO ₃	Se	2,1900
Cu	Cu ₂ S	0,7986	Si	SiO ₂	0,4672
F	CaF ₂	0,4867	Sn	SnO ₂	0,7877
Fe	Fe ₂ O ₃	0,6994	Sr	SrSO ₄	0,4770
Fe	FeO	0,7773	Sr	SrCO ₃	0,5936
H	H ₂ O	0,1119	Ti	TiO ₂	0,5995
H ₃ BO ₃	B ₂ O ₃	1,7760	U	UO ₂	0,8815
HNO ₃	NO	2,1000	V	V ₂ O ₅	0,5602
H ₃ PO ₄	P ₂ O ₅	1,3500	W	WO ₃	0,7931
Hg	Hg ₂ Cl ₂	0,8498	Zn	ZnO	0,8034
J	AgJ	0,5405	Zn	Zn ₃ P ₂ O ₇	0,4290
K	KCl	0,5244	Zn	ZnNH ₄ PO ₄	0,3664
KCl	KClO ₄	0,5381	Zn	ZnS	0,6710

*) α-Nitrozo-β-naftol, **) Dwumetylogliksym niklu.